

**Titre:** Les morphologies de type goutte composite dans les mélanges de polymères immiscibles  
Title:

**Auteur:** Joël Reignier  
Author:

**Date:** 2002

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Reignier, J. (2002). Les morphologies de type goutte composite dans les mélanges de polymères immiscibles [Ph.D. thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/7058/>  
Citation:

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/7058/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de recherche:**  
Advisors:

**Programme:** Unspecified  
Program:

## INFORMATION TO USERS

This manuscript has been reproduced from the microfilm master. UMI films the text directly from the original or copy submitted. Thus, some thesis and dissertation copies are in typewriter face, while others may be from any type of computer printer.

**The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.** Broken or indistinct print, colored or poor quality illustrations and photographs, print bleedthrough, substandard margins, and improper alignment can adversely affect reproduction.

In the unlikely event that the author did not send UMI a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if unauthorized copyright material had to be removed, a note will indicate the deletion.

Oversize materials (e.g., maps, drawings, charts) are reproduced by sectioning the original, beginning at the upper left-hand corner and continuing from left to right in equal sections with small overlaps.

ProQuest Information and Learning  
300 North Zeeb Road, Ann Arbor, MI 48106-1346 USA  
800-521-0600

UMI<sup>®</sup>



UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

LES MORPHOLOGIES DE TYPE GOUTTE COMPOSITE DANS LES  
MÉLANGES DE POLYMÈRES IMMISCIBLES

JOËL REIGNIER  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph. D.)  
(GÉNIE CHIMIQUE)  
JUN 2002

©Joël Reignier. 2002.





**National Library  
of Canada**

**Acquisitions and  
Bibliographic Services**

**395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada**

**Bibliothèque nationale  
du Canada**

**Acquisitions et  
services bibliographiques**

**395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada**

*Your file    Votre référence*

*Our file    Notre référence*

**The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.**

**The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.**

**L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.**

**L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.**

0-612-73434-X

**Canada**

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

LES MORPHOLOGIES DE TYPE GOUTTE COMPOSITE DANS LES  
MÉLANGES DE POLYMÈRES IMMISCIBLES

présentée par : REIGNIER Joël

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de:

Mme HEUZEY Marie-Claude, Ph.D., présidente

M. FAVIS Basil D., Ph.D., membre et directeur de recherche

M. TZOGANAKIS Costas, Ph.D., membre

M. SCHREIBER Henry P., Ph.D., membre

## DÉDICACE

À mes parents

## REMERCIEMENTS

La première personne que je voudrais remercier est mon directeur de recherche, le professeur Basil D. Favis. Il m'a fait confiance dès notre première rencontre et m'a accueilli dans son groupe de recherche durant ce grand projet, tout en me soutenant financièrement. Les nombreuses discussions que nous avons eues durant ces cinq années ont énormément contribué à l'aboutissement de ce projet. Les nombreux conseils qu'il m'a prodigués et le soutien qu'il m'a offert dans les moments difficiles m'ont permis de bénéficier d'un encadrement de qualité, tant sur le plan scientifique que sur le côté humain. Je le remercie également de m'avoir donné l'opportunité de présenter mes travaux de recherches dans des conférences renommées et de participer à des charges de laboratoires et de travaux dirigés des étudiants de l'École Polytechnique.

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes de l'École Polytechnique qui m'ont aidé de près ou de loin au cours de ces années de recherches: professeurs, associés de recherche, techniciens, secrétaires, bibliothécaires... Je remercie tout particulièrement certains de mes collègues pour les discussions passionnées et les bons moments que nous avons partagés.

Je suis également très reconnaissant à mes ami(e)s, d'ici et d'ailleurs, sans qui la vie ne serait pas ce qu'elle est. Je remercie aussi mes parents qui savent être là quand j'en ai le plus besoin et qui m'ont soutenu moralement et financièrement durant toute ma scolarité.

## RÉSUMÉ

Cette thèse traite du problème de la formation de la morphologie goutte composite dans les systèmes de polymères immiscibles obtenus par mélange à l'état fondu. Ce terme est utilisé pour décrire une morphologie dans laquelle la phase dispersée est elle-même un mélange de polymères. Différents mélanges de polymères composés de polystyrène et de polyméthacrylate de méthyle dispersés dans une matrice de polyéthylène haute densité ont été préparés en une seule étape en utilisant un mélangeur interne. La morphologie des mélanges a été analysée par microscopies optique et électronique à balayage. Ce système modèle permet de dissoudre sélectivement les phases mineures de PS et de PMMA avec respectivement du cyclohexane et de l'acide acétique, ce qui permet une observation détaillée de la morphologie. Les tensions interfaciales statiques entre les différentes paires de polymères ont été mesurées par la méthode du fil cassant. Lorsque le HDPE est le composé majeur, ce qui est le cas ici, l'analyse des coefficients d'étalement - calculés à partir de ces tensions interfaciales - prédit que le PS encapsule le PMMA.

Pour commencer, des techniques de caractérisation ont été développées pour examiner une large gamme de phénomènes en relation avec la formation de la goutte composite PS/PMMA. Il a été démontré pour les mélanges HDPE/PS/PMMA avec le PS de faible masse moléculaire et le PMMA de masse moléculaire élevée que tout le PMMA est présent sous la forme de sous-inclusions dans la phase dispersée de PS. Cette morphologie complexe se forme très rapidement – pour des temps de mixage de seulement deux minutes - et reste stable dans le temps.

La structure interne de la phase dispersée peut être manipulée d'une structure formée de petites sous-inclusions de PMMA dispersées dans une particule plus grosse

de PS à une structure cœur de PMMA/peau de PS en diminuant le rapport de composition PS/PMMA.

Le comportement des gouttes composites face à la coalescence a également été étudié. Des observations réalisées au microscope optique démontrent que ces systèmes complexes subissent un procédé de coalescence double au cours d'un traitement de recuit à haute température: il y a coalescence à la fois entre les gouttes composites et entre les sous-inclusions à l'intérieur de chaque goutte composite. Pour des temps de recuit élevés, le système passe d'une morphologie dans laquelle plusieurs sous-inclusions de PMMA sont dispersées dans une goutte plus large de PS à une structure cœur de PMMA/peau de PS. Les effets de coalescence en conditions dynamiques ont été examinés en considérant la relation entre la taille des gouttes composites et la composition du mélange. Ainsi, il est démontré que la coalescence existe également en conditions dynamiques et qu'elle est contrôlée par l'épaisseur de la peau des gouttes composites.

La diminution abrupte de la taille de la goutte composite lorsque la quantité de PS est augmentée est mesurée et expliquée en termes de réductions à la fois de la tension interfaciale et du rapport de viscosité. Il est démontré que la taille de la goutte composite est contrôlée par l'épaisseur de la couche externe. Ainsi, à partir d'une certaine épaisseur critique, le cœur de PMMA n'a plus d'influence sur la taille finale de la goutte composite. Sous ces conditions, une goutte composite formée par 50% de PS et 50% de PMMA se comporte comme une goutte de PS pur.

Dans le but d'examiner l'influence des propriétés viscoélastiques des phases dispersées sur les effets d'encapsulation dans la goutte composite, trois mélanges différents formés de PS et de PMMA de différentes masses moléculaires ont été étudiés. Les modèles courants utilisés pour prédire les effets d'encapsulation et la formation des gouttes composites dans les mélanges ternaires (basés sur les tensions interfaciales statiques) prédisent dans tous les cas que le PS encapsulera le PMMA dans

une matrice de HDPE. Changer la masse moléculaire du PMMA n'a pas eu d'effet sur l'étendue ou la cinétique de formation des gouttes composites par rapport au premier mélange étudié dans ce travail, et ce malgré le rapport de viscosité cœur/peau (PMMA/PS) inférieur à 1. En revanche, une encapsulation inattendue du PS par le PMMA a été observée dans le cas du PS de haute masse moléculaire. De plus, l'étude de l'influence du temps de mixage sur la morphologie indique que cette structure est en équilibre dynamique. Des arguments basés sur le rapport de viscosité ou la viscosité absolue des phases dispersées n'ont pas permis d'expliquer cette différence. De plus, l'inversion de la structure cœur de PS/peau de PMMA à une structure cœur de PMMA/peau de PS a été directement observée au cours d'un traitement de recuit à température élevée. Un nouveau modèle conceptuel, basé sur les tensions interfaciales dynamiques, a été développé pour prédire ces effets d'encapsulation pour les systèmes à morphologie goutte composite. Les calculs, basés sur les élasticités des polymères comparées à une contrainte constante, ont permis d'expliquer tous les effets d'encapsulation observés. L'ensemble de ces résultats indique assez clairement que le phénomène d'encapsulation dans les gouttes composites est dominé par les forces interfaciales et que l'on doit tenir compte de la tension interfaciale dynamique. Une relation plus précise entre la tension interfaciale et l'élasticité des phases serait nécessaire.

Un des objectifs de ce travail était également de comprendre en détail le phénomène qui contrôle la structure interne de la goutte composite pendant le mélange à l'état fondu. La formation d'une morphologie cœur/peau à l'intérieur de la phase dispersée a été étudiée en utilisant différentes masses moléculaires du cœur de PMMA. Cela n'a pas eu d'effet sur le phénomène d'encapsulation. Cependant, ce changement influence de façon dramatique la structure cœur/peau et les effets de ségrégation à l'intérieur de la goutte composite. Le système contenant le PMMA de faible masse moléculaire forme une structure cœur/peau à des concentrations en PMMA plus faibles

que le système contenant le PMMA de haute masse moléculaire. De plus, il est démontré que le PMMA de haute masse moléculaire contient une grande quantité d'inclusions de PS tandis que l'utilisation du PMMA de faible masse moléculaire permet d'obtenir une ségrégation parfaite entre la peau de PS et le coeur de PMMA. Ce phénomène a été attribué à la forte viscosité du PMMA de haute masse moléculaire.

Dans le but d'étudier le processus de formation de la peau, une expression a été développée pour estimer l'épaisseur de la peau. Deux facteurs influencent la taille des gouttes composites dépendamment de la quantité de PS. Tout d'abord, le PS a un effet émulsifiant au fur et à mesure qu'il se situe à l'interface HDPE/PMMA et forme une couche complète. Ensuite, l'augmentation de l'épaisseur de la peau de PS modifie le rapport de viscosité entre la matrice et la goutte composite. Dans le cas du PMMA de faible masse moléculaire, la nature opposée de ces deux effets sur la taille des gouttes composites a permis la séparation des effets de la tension interfaciale et du rapport de viscosité. La taille minimum des particules a été attribuée au plein effet de la réduction de la tension interfaciale entre la matrice et la phase dispersée.

En utilisant une méthode de dissolution partielle, une étude microscopique directe du processus de formation de la peau a démontré sans ambiguïté que sous des conditions de parfaite ségrégation, le début de la formation d'une couche complète de PS correspond à la taille minimum des gouttes composites. De plus, l'épaisseur de la peau en ce point est proche de deux fois le rayon de giration du polystyrène. Ceci indique qu'il est possible, pour ce système, d'atteindre une épaisseur de peau moléculaire. A l'opposé, dans le cas du système contenant le PMMA de haute masse moléculaire, le point à partir duquel il y a formation d'une couche complète est déplacé à des concentrations plus élevées à cause de la mauvaise ségrégation entre le coeur et la peau.

Finalement, ce travail démontre qu'il est possible de générer des structures cœur/peau parfaitement ségréguées de tailles sensiblement identiques avec une épaisseur de peau variant de 40 à 300 nm.



## ABSTRACT

This thesis treats the issue of composite droplet morphology formation in melt processed immiscible polymer blend systems. This term is used to describe a droplet in droplet type blend morphology. Various ternary blends of polystyrene and poly(methyl methacrylate) dispersed in a high density polyethylene matrix were prepared in one step using an internal mixer and the morphology was analyzed by electron and optical microscopy. That model system allows one to selectively dissolve the PS and PMMA minor phases with cyclohexane and acetic acid, respectively, allowing for a detailed examination of the morphology. The static interfacial tensions between the different pairs were measured by the breaking thread method. When HDPE is the major component, as in this case, the spreading coefficient analysis calculated from these interfacial tensions predicts that the composite droplet morphology consists of PMMA subinclusions encapsulated by PS.

First, characterization techniques were developed to examine a wide range of phenomena related to the formation of the PS/PMMA composite droplet. It is shown for HDPE/PS/PMMA blends with the low molecular weight PS and the high molecular weight PMMA that all the PMMA is present as subinclusions in the PS dispersed phase and that this complex morphology forms within the first minute of mixing and remains stable thereafter.

The dispersed phase internal structure can be manipulated from small PMMA subinclusions dispersed in a larger PS particle to a PMMA/PS core/shell structure upon decreasing the PS/PMMA composition ratio.

The coalescence behavior of the composite droplet was also investigated. Upon annealing treatment, optical microscope observation demonstrates that these systems clearly experience a dual coalescence process: composite droplet/composite droplet

coalescence and coalescence between dispersed subinclusion particles. This phenomenon leads to the transition from dispersed subinclusions to a core/shell structure at long annealing times. In addition, coalescence effects under dynamic conditions are examined by considering the dispersed particle size/composition relationship. It is shown that dynamic coalescence also occurs and is controlled by the thickness of the shell layer.

The drop in the composite droplet size with increasing PS content is measured and explained in terms of interfacial tension and viscosity ratio reductions. It is demonstrated that the composite droplet size is controlled by the outer shell thickness. At a critical PS shell thickness there is no effect of the PMMA core on the final composite droplet particle size. Under those conditions a 50%PS/50%PMMA composite droplet is shown to display pure PS behavior.

The morphology development of three different blends composed of PS and PMMA of various molecular weights has been studied in order to examine the influence of the viscoelastic properties of the dispersed phase components on encapsulation effects in the composite droplet phase. Current models used for predicting encapsulation effects and composite droplet formation in ternary systems (based on static interfacial tension) predict in all cases that PS will encapsulate the PMMA. Significantly, changing the PMMA molecular weight has no effect on the extent, or the kinetics, of composite droplet formation compared to the first blend investigated in this work, despite a PMMA/PS core/shell viscosity ratio smaller than 1. However, an unexpected encapsulation of PS by PMMA was observed in the case of the high molecular weight PS. Time of mixing studies indicate that the above structure is in dynamic equilibrium. Arguments based on the effect of viscosity ratio or the absolute viscosity of the dispersed phases do not explain that discrepancy. In addition, the reversal of that latter composite droplet morphology from PMMA encapsulating PS to PS encapsulating PMMA is directly observed upon subsequent annealing. A new

conceptual model based on dynamic interfacial tension is developed to predict these encapsulation effects for composite droplet type systems. Calculations based on the dynamic interfacial tension model, using elasticities based on constant shear stress, were able to account for all the observed encapsulation effects. These results strongly indicate that encapsulation phenomena in composite droplets are dominated by surface free energy considerations and that the dynamic interfacial tension needs to be taken into account. There is also a clear need for a more refined development of the relationship of interfacial tension to component elasticity.

One of the objectives of this work was to understand, in a detailed fashion, the phenomena controlling the internal structure of the composite droplet during melt mixing. The formation of the core/shell morphology within the dispersed phase was studied using different molecular weights of PMMA core material. Changing the viscoelastic properties of the core in the dispersed phase has no effect on the encapsulation phenomena. However, it dramatically influences the PMMA/PS core/shell structure and segregation effects within the dispersed composite droplet itself. The low molecular weight PMMA system forms a core/shell structure at significantly lower PMMA compositions than the high molecular weight PMMA system. Furthermore, the high molecular weight PMMA core is shown to contain a large quantity of occluded PS inclusions while the low molecular weight PMMA results in a perfectly segregated PS shell and PMMA core. This phenomenon was attributed to the high viscosity of the high molecular weight PMMA.

In order to study the shell formation process, an expression to estimate the shell thickness is developed. Two main factors influence the value of the composite droplet particle size obtained at different level of PS. Firstly the PS phase plays an emulsifying effect as it situates itself at the HDPE/PMMA interface and forms a complete shell; and secondly, increasing the PS shell thickness changes the viscosity ratio between the HDPE matrix and the composite droplet. In the case of the low molecular weight

PMMA system, the opposing nature of these effects on composite droplet particle size allows for the separation of interfacial tension and viscosity ratio effects. The minimum in particle size is attributed to the full effect of reduced matrix/dispersed phase interfacial tension.

Using partial etching, a direct microscopic study of the process of shell formation demonstrates unambiguously that under conditions of perfect segregation, the onset of complete shell formation corresponds to a minimum composite droplet particle size. At that point, the shell thickness is close to two times the radius of gyration of polystyrene. This indicates that a molecular shell thickness can be obtained for this system. In contrast, the system with the high molecular weight PMMA core demonstrates an onset of complete shell formation which is displaced to higher concentrations due to poor segregation effects.

This work demonstrates that it is possible to generate perfectly segregated core-shell dispersed phase morphologies of almost identical size with a controlled shell thickness ranging from 40 to 300 nm.

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE .....	IV
REMERCIEMENTS .....	V
RÉSUMÉ .....	VI
ABSTRACT .....	X
LISTE DE TABLEAUX .....	XX
LISTE DES FIGURES .....	XXI
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS.....	XXXI
LISTE DES ANNEXES .....	XXXIII
CHAPITRE I :INTRODUCTION ET OBJECTIFS .....	1
1.1 Introduction .....	1
1.2 Objectifs .....	4

<b>CHAPITRE II : THÉORIES ET REVUE DE LA LITTÉRATURE.....</b>	<b>7</b>
2.1 Les gouttes composites: une morphologie rencontrée dans différents domaines .....	7
2.2 Les différents modes de formation de la morphologie de type goutte composite .....	10
2.2.1 Obtention d'une morphologie de type goutte composite par voie forcée.....	10
2.2.2 Obtention d'une morphologie de type goutte composite par voie spontanée.....	13
2.3 Les différents modèles de prédiction de la morphologie pour des systèmes contenant au moins deux phases mineures .....	14
2.3.1 Prédiction de la morphologie de la phase dispersée par l'analyse des coefficients d'étalement.....	15
2.3.2 Prédiction de la morphologie de la phase dispersée par le modèle de la minimisation de l'énergie interfaciale.....	18
2.4 Facteurs influençant l'encapsulation dans les systèmes de polymères à morphologie goutte composite.....	24
2.4.1 Rôle de la tension interfaciale sur l'encapsulation.....	24
2.4.2 Rôle de la viscosité sur l'encapsulation .....	26
2.4.3 Rôle de l'élasticité sur l'encapsulation .....	30
2.5 Influence de la composition de la phase dispersée sur la structure interne de la goutte composite .....	34
2.6 Facteurs influençant la taille des gouttes composites .....	37
2.6.1 Rôle de la tension interfaciale sur la taille des gouttes composites.....	37
2.6.2 Rôle des propriétés viscoélastiques sur la taille des gouttes composites.....	40
2.7 Les effets de ségrégation cœur/peau dans les systèmes à morphologie goutte composite .....	46
2.8 Comment sont générées les gouttes composites?.....	50

2.9 Relations entre la morphologie de type goutte composite et les propriétés mécaniques.....	58
2.9.1 Effets de la composition de la phase dispersée sur les propriétés mécaniques.....	58
2.9.2 Effets de la rigidité du cœur des gouttes composites sur les propriétés mécaniques.....	61
2.9.3 Effets de la chimie de l'interface sur les propriétés mécaniques .....	62
 <b>CHAPITRE III : SYNTHÈSE DES ARTICLES.....</b>	<b>64</b>
 <b>CHAPITRE IV : CONTROL OF THE SUBINCLUSION MICROSTRUCTURE IN HDPE/PS/PMMA TERNARY BLENDS.....</b>	<b>73</b>
4.1 Introduction.....	75
4.2 Experimental Procedure.....	79
4.2.1 Materials .....	79
4.2.2 Rheological Analysis.....	80
4.2.3. Breaking Thread Measurement.....	81
4.2.4 Blend Preparation .....	82
4.2.5 Solvent Extraction .....	82
4.2.6. Morphological Analysis.....	83
4.2.6.1 Optical Microscopy .....	83
4.2.6.2 Electron Microscopy .....	83
4.2.6.3 Image Analysis.....	83
4.3 Results and Discussion.....	84
4.3.1 Viscosity Ratios, Interfacial Tensions and Spreading Coefficients.....	84
4.3.2 Rapidity of Subinclusion Formation.....	86

4.3.3 Extent of Subinclusion Formation .....	89
4.3.4 Manipulation of the Dispersed Phase Internal Structure .....	93
4.3.5 Coalescence of Composite Droplet Dispersed Phase .....	95
4.3.5.1 Static Coalescence .....	96
4.3.5.2 Dynamic Coalescence .....	99
4.3.6 Control of the Composite Droplet Size .....	102
4.4 Conclusion .....	106
4.5 References .....	107

<b>CHAPITRE V : FACTORS INFLUENCING ENCAPSULATION BEHAVIOR IN COMPOSITE DROPLET-TYPE POLYMER BLENDS.....</b>	<b>110</b>
5.1 Introduction .....	112
5.2 Experimental Procedures .....	118
5.2.1 Materials .....	118
5.2.2 Rheological Analysis .....	119
5.2.3 Mixing .....	119
5.2.4 Morphological Analysis .....	120
5.2.4.1 Optical Microscopy .....	120
5.2.4.2 Scanning Electron Microscopy .....	120
5.3 Results .....	121
5.3.1 Melt Viscosity and Elasticity of the Blend Components .....	121
5.3.2 Interfacial Tensions and Spreading Coefficients of the Blend Components .....	125
5.3.3 Blend Morphology .....	126
5.3.4 Annealing Effects Under Quiescent Conditions .....	129
5.4 Discussion .....	132
5.4.1 Static Interfacial Tension Models .....	132



5.4.2 The Role of the Dispersed Phase Viscosity Ratio on Composite Droplet Formation .....	134
5.4.3 A Conceptual Dynamic Interfacial Energy Model .....	137
5.5 Conclusion.....	139
5.6 Acknowledgment .....	140
5.7 References .....	140

## **CHAPITRE VI : CORE-SHELL STRUCTURE AND SEGREGATION EFFECTS IN COMPOSITE DROPLET POLYMER BLENDS.....**

6.1 Introduction .....	144
6.2 Experimental Procedures .....	149
6.2.1 Materials .....	149
6.2.2 Mixing.....	150
6.2.3 Rheological Analysis .....	150
6.2.4 Characterization of Phase Morphology .....	154
6.2.4.1 Scanning Electron Microscopy .....	154
6.2.4.2 Image Analysis.....	154
6.2.5 Interfacial Tension Measurements.....	154
6.2.6 Solvent Extraction .....	155
6.3 Results and Discussion.....	156
6.3.1 Core-Shell Segregation Effects.....	156
6.3.2 Process of Shell Formation.....	160
6.3.2.1 Low Molecular Weight PMMA .....	160
6.3.2.2 High Molecular Weight PMMA .....	165
6.3.3 Control of the Shell Thickness from Nano to Micro Scale Levels.....	168
6.4 Conclusion.....	170
6.5 References .....	171

<b>CHAPITRE VII : DISCUSSION GÉNÉRALE .....</b>	<b>174</b>
7.1 Choix du système ternaire HDPE/PS/PMMA: avantages et inconvénients.....	174
7.2 Les différentes morphologies possibles de type goutte composite .....	176
7.2.1 Passage d'une structure multi-cœur à une structure cœur/peau .....	176
7.2.1.1 Contrôle de la composition des phases dispersées .....	176
7.2.1.2 Traitement de recuit à l'état fondu en conditions statiques .....	178
7.2.2 Contrôle du phénomène d'encapsulation .....	179
7.2.2.1 Influence de la masse moléculaire des phases dispersées .....	179
7.2.2.2 Traitement de recuit en conditions statiques .....	180
7.2.3 Contrôle des effets de ségrégation cœur/peau .....	181
 <b>CHAPITRE VIII : CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....</b>	<b>182</b>
 <b>CHAPITRE IX : BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>187</b>

## LISTE DES TABLEAUX

Table 4.1: Material characteristics .....	80
Table 4.2: Interfacial tension for the immiscible binary systems obtained by the breaking thread method at 200°C .....	85
Table 4.3: Spreading coefficients .....	85
Table 5.1: Properties of homopolymers .....	118
Table 5.2: Nomenclature and components of blends .....	120
Table 5.3: Interfacial tension for the immiscible binary systems obtained by the breaking thread method at 200°C (Reignier and Favis, 2000) .....	125
Table 5.4: Calculated values of static and dynamic free energies and dispersed phase viscosity ratio for blends 1, 2 and 3. The predicted structure for the interfacial energy models is shown in bold. The observed morphologies are reported for comparison purposes. Structure A refers to the case of PS encapsulating PMMA in the composite droplet and structure B to PMMA encapsulating PS .....	135
Table 6.1: Material characteristics .....	149
Table 6.2: Interfacial tensions for the immiscible binary systems obtained by the breaking thread method at 200°C (Reignier and Favis, 2000) .....	155
Table 6.3: Spreading coefficients (Reignier and Favis, 2000) .....	155

## LISTE DES FIGURES

Figure 2.1:	Structure d'une goutte composite pour un mélange PP/PC à 60% de PC vu au microscope électronique à balayage (Favis et Chalifoux, 1988) .....	7
Figure 2.2:	Photographie prise au MET de particules de caoutchouc extraites d'un mélange HIPS, placées dans de la résine époxy et colorées avec du OsO <sub>4</sub> . On peut noter la fine couche de PS greffé (voir flèches) qui est visible dans le mélange initial (Hobbs et Watkins, travaux non publiés).....	8
Figure 2.3:	Micrographies électroniques à balayage d'un mélange PC/PP (50/50) : (a) surface plane polie observée à un grossissement de 1200X ; (b) faciès de rupture observé à un grossissement de 1550X (Favis <i>et al.</i> , 1992).....	11
Figure 2.4:	Micrographies de mélanges PC/PP 25/75 (% vol.) obtenues par microscopie électronique à transmission. Dépendances de la morphologie composite de la phase dispersée en fonctions du temps de mixage et de la viscosité du PC (Favis <i>et al.</i> , 1992). La barre blanche représente une distance de 5 µm .....	13
Figure 2.5:	Diagramme schématique montrant le comportement à l'étalement (a) d'un liquide i sur un substrat solide j et (b) d'un polymère 3 sur un polymère 1 à l'intérieur d'un troisième polymère 2 (Hobbs <i>et al.</i> , 1988).....	16
Figure 2.6:	Photographies prises au MET (a) d'un mélange PS/PBT/PMMA (1/3/7) montrant les phases dispersées séparées de PS et PBT et (b) d'un mélange PS/PC/PBT (1/3/7) montrant des domaines de PS enveloppés par le PC (Hobbs <i>et al.</i> , 1988) .....	17

Figure 2.7:	Photographie prise au MET d'un mélange PBT/PS/SAN(75/25 S/AN)/PC 7/3/2/2 montrant des domaines de PC et de SAN en compétition pour s'étaler sur le PS (Hobbs <i>et al.</i> , 1988).....	18
Figure 2.8:	Diagramme schématique montrant les trois structures de phases possibles pour un système ternaire à l'équilibre: (1) les phases B et C restent séparées (B+C); (2) la phase B entoure la phase C (B/C); (3) la phase C entoure la phase B (C/B) (Guo <i>et al.</i> , 1997 <sup>a</sup> ) .....	20
Figure 2.9:	Micrographies prises au microscope électronique à balayage d'un mélange HDPE/PP/PS/PMMA (a) 60/20/10/10 ( $V_{PP}/V_{PS}=2$ ); (b) 75/5/10/10 ( $V_{PP}/V_{PS}=0.5$ ) (A=HDPE, B=PP, C=PS, D=PMMA) (Guo <i>et al.</i> , 1997 <sup>b</sup> ).....	22
Figure 2.10:	Configurations possibles à l'équilibre correspondant aux trois séries de coefficients d'étalement. La goutte de couleur noire représente la phase 1, celle de couleur blanche la phase 3 alors que la matrice est la phase 2 (Torza et Mason, 1970).....	23
Figure 2.11:	Photographies obtenues par microscopie électronique à balayage d'un mélange ternaire PBT/PE/EVA 70/10/20 (a) sans $Bu_2SnO$ ; (b) avec 1.2% (massique) de $Bu_2SnO$ (Legros <i>et al.</i> , 1997) .....	25
Figure 2.12:	Photographies obtenues par microscopie électronique à balayage d'un mélange ternaire HDPE/PP/PS (70/20/10): (a) sans compatibilisant, et (b) contenant 2% de copolymère dibloc S-E (Guo <i>et al.</i> , 1997 <sup>a</sup> ) .....	26
Figure 2.13:	Photographies obtenues par microscopie électronique à balayage d'un mélange ternaire 75% PS/25% (SBR/PE) pour différentes quantités de PS (a) 15%; (b) 32%; (c) 50%; (d) 67% (Luzinov <i>et al.</i> , 1999) .....	35

- Figure 2.14: Effet de la composition de la phase dispersée sur le nombre moyen de particules de PE par domaine de SBR (coefficient K) pour les mélanges ternaires PS/SBR/PE contenant deux types de SBR: (i) SBR-1,  $M_w=630.10^3$  g/mol (carrés noirs) et (ii) SBR-2,  $M_w=418.10^3$  g/mol (triangles noirs) (Luzinov *et al.*, 1999) ..... 36
- Figure 2.15: Évolution de la taille de la phase dispersée en fonction de la quantité de SMMA (% massique basé sur la quantité de phase dispersée) pour des mélanges PS/SMMA/PMMA. Les courbes en traits pointillés représentent des courbes imaginaires proposant des évolutions possibles sur tout le domaine de composition (d'après les résultats de Lee *et al.*, 1997)..... 39
- Figure 2.16: Effet de la composition de la phase dispersée sur le diamètre moyen en nombre des sous-inclusions de PE pour des mélanges ternaires PS/SBR/PE contenant deux types de SBR: (i) SBR-1,  $M_w=630.10^3$  g/mol (carrés noirs) et (ii) SBR-2,  $M_w=418.10^3$  g/mol (triangles noirs). Les lignes en pointillés représentent les concentrations au point d'inversion de phase pour chaque système binaire SBR/PE (Luzinov *et al.*, 1999)..... 41
- Figure 2.17: Effet de la composition de la phase dispersée sur l'épaisseur de la couche de SBR pour des mélanges ternaires PS/SBR/PE contenant deux types de SBR: (i) SBR-1,  $M_w=630.10^3$  g/mol (carrés noirs) et (ii) SBR-2,  $M_w=418.10^3$  g/mol (triangles noirs). (Luzinov *et al.*, 1999) ..... 42
- Figure 2.18: Rupture de gouttes homogènes (ligne continue) et de gouttes hétérogènes avec différentes quantités de sous-inclusions (lignes pointillées). Les pourcentages donnés pour chaque courbe correspondent à la quantité de sous-inclusions par rapport à la phase dispersée (Ulbrecht *et al.*, 1982)..... 45

- Figure 2.19: Photographies des étapes d'encapsulation pour un système formé d'une goutte d'huile de silicone et d'une goutte d'huile de type ucon toutes deux immergées dans de l'eau distillée à laquelle on a rajouté 1% en masse de vert de malachite. Dans la série (a), l'attraction entre les particules est provoquée par un cisaillement alors que pour les séries (b), (c) et (d), elle est due à un champ électrique. Le temps total des différentes séquences est de 1s pour les séries (a) et (b), et de 5s pour les séries (c) et (d) (Torza et Mason, 1970)..... 52
- Figure 2.20: Coalescence de particules encapsulées pour un mélange PS/PMMA/SMMA 70/10/20 (% massique) recuit 30 min: (a) approche et recouvrement de la couche externe de SMMA; (b) déformation des sous-inclusions de PMMA et drainage du film de la phase encapsulante; (c) rupture de la couche encapsulante de SMMA; (d) flux de matière de la phase encapsulée et coalescence des particules de PMMA (Lee *et al.*, 1997)..... 54
- Figure 2.21: Photographie prise au MET (section fine colorée au RuO<sub>4</sub>) montrant des particules de MI au moment de leur extraction de la phase dispersée de PBT (clair) (Dekkers *et al.*, 1990)..... 57
- Figure 2.22: Force à l'impact de mélanges PE/PEP/HDPE avec 80% (vol.) de PP en fonction de la concentration de PEP et de HDPE (Stehling *et al.*, 1981)..... 59
- Figure 2.23: Contrainte au seuil d'écoulement en traction en fonction de la quantité de PS dans la phase dispersée pour des mélanges contenant SBR-1 (carrés noirs) et SBR-2 (triangles noirs). Les lignes pointillées correspondent aux prédictions par la loi des mélanges. Le symbole ouvert correspond à une rupture fragile (Luzinov *et al.*, 1999)..... 60

Figure 2.24:	Contrainte à la rupture en traction en fonction de la quantité de PS dans la phase dispersée pour des mélanges contenant SBR-1 (carrés noirs) et SBR-2 (triangles noirs). Les lignes pointillées correspondent aux prédictions par la loi des mélanges (Luzinov <i>et al.</i> , 1999).....	61
Figure 4.1:	Schematic description of the different possible morphologies in a 1/2/3 ternary blend (black=phase 1; white=phase 2; grey=phase 3) (a) separately dispersed; (b) partial engulfing; (c) complete engulfing of phase 1 by phase 3; (d) complete engulfing of phase 3 by phase 1 .....	77
Figure 4.2:	Viscosity as a function of the shear rate ( $s^{-1}$ ) at 200°C for HDPE, PS and PMMA.....	84
Figure 4.3:	Dependence of the composite dispersed phase morphology on time of mixing. SEM photomicrographs of HDPE/PS/PMMA 70/15/15 ternary blend after extraction of the PS phase (left column) and the PMMA subinclusions (right column). The white bar denotes 10 $\mu m$ .....	86
Figure 4.4:	Dispersed phase diameter as a function of mixing time for HDPE/PS/PMMA 70/15/15 and HDPE/PS 85/15 .....	88
Figure 4.5:	Volume percent PMMA effectively present as subinclusions within the PS dispersed phase as a function of the mixing time for the HDPE/PS/PMMA 70/15/15 ternary blend. ....	91
Figure 4.6:	Volume percent PMMA effectively present as subinclusions within the PS dispersed phase as a function of the PS content in the dispersed phase for the 80(HDPE)/20(PS+PMMA) .....	92
Figure 4.7:	Degree of phase continuity vs composition for the PS/PMMA blend.....	93



Figure 4.8:	Evolution of the dispersed phase internal structure as a function of the PS content (vol.% in the dispersed phase) for the 80(HDPE)/20(PS+PMMA) ternary blend.....	94
Figure 4.9:	Effect of annealing time on morphology for HDPE/PS/PMMA 90/5/5 ternary blend: (a) 2 min; (b) 90 min. The white bars denote 10 $\mu\text{m}$ .....	96
Figure 4.10:	Static coalescence between composite droplets for HDPE/PS/PMMA 90/5/5 ternary blend as a function of annealing time: (a) 2 min; (b) 9 min; (c) 17 min; (d) 28 min; (e) 60 min; (f) 90 min. The white bars denote 10 $\mu\text{m}$ .....	98
Figure 4.11a:	Dispersed phase diameter as a function of the dispersed phase content for HDPE/PS/PMMA ternary blends were PS/PMMA=1. Comparison with HDPE/PS and HDPE/PMMA binary blends. In all cases HDPE is the matrix.....	101
Figure 4.11b:	Dispersed phase diameter as a function of the dispersed phase content for HDPE/PS/PMMA ternary blends were PS/PMMA=1/6. Comparison with HDPE/PS and HDPE/PMMA binary blends. In all cases HDPE is the matrix.....	102
Figure 4.12:	Dispersed phase size as a function of PS content in the dispersed phase for the 80(HDPE)/20(PS+PMMA) ternary blend.....	103
Figure 4.13:	Dispersed phase size as a function of PS content in the dispersed phase for the 99(HDPE)/1(PS+PMMA) and the 80(HDPE)/20(PS+PMMA) ternary blends .....	106

- Figure 5.1: Schematic illustrations showing the three possible structures for a ternary blend with a HDPE matrix: (i) the PMMA phase is encapsulated by the PS phase (PS/PMMA); (ii) the PS phase is encapsulated by the PMMA phase (PMMA/PS); (iii) PS and PMMA dispersed phases remain separate (PS+PMMA). Only structures A and B are observed in this work ..... 114
- Figure 5.2: Viscosity and first normal stress difference as a function of shear rate ( $s^{-1}$ ) at 200°C for the various homopolymers. The dashed line represents the average shear rate in the mixer ..... 122
- Figure 5.3: Viscosity and first normal stress difference as a function of shear stress (Pa) at 200°C for the various homopolymers. The dashed line represents the average shear stress in the mixer ..... 124
- Figure 5.4: SEM photomicrographs of Blend 2 (L-PS/L-PMMA) at (a) 2 and (b) 15 min of mixing time. PS is extracted by cyclohexane. A stable composite droplet morphology is obtained within 2 minutes of mixing. The white bar denotes 1  $\mu m$ ..... 127
- Figure 5.5: SEM photomicrographs of Blend 3 (H-PS/H-PMMA) at (a) 2 and (b) 15 min of mixing time. PS is extracted by cyclohexane. As mixing time progresses a more complete encapsulation of PS by PMMA is observed. The white bar denotes 10  $\mu m$  ..... 128
- Figure 5.6: Dependence of the composite dispersed morphology on PS and PMMA molecular weights. SEM photomicrographs of (a) Blend 1 (L-PS/H-PMMA); PMMA is extracted by acetic acid; PS encapsulates PMMA; (b) Blend 2 (L-PS/L-PMMA); PMMA is extracted by acetic acid; PS encapsulates PMMA; (c) Blend 3 (H-PS/H-PMMA); PS is extracted by cyclohexane; PMMA encapsulates PS. In all cases HDPE is the matrix. The white bar denotes 1  $\mu m$  ..... 129

- Figure 5.7: Optical photomicrographs of Blend 3 (H-PS/H-PMMA) at (a) 5 min and (b) 360 min of annealing time. As annealing time progresses, migration of PS droplet subinclusions to the HDPE/PMMA interface is observed. The white bar denotes 20 $\mu\text{m}$  ..... 131
- Figure 6.1: Schematic illustrations of the potential morphologies of a B/C composite droplet in an A matrix: (a) subinclusions of C in a larger domain of B; (b) layered particle with B shell around C core; (c) core-shell structure with shell subinclusions within the core ..... 145
- Figure 6.2: Viscosity and first normal stress difference as a function of shear rate ( $\text{s}^{-1}$ ) at 200°C for the various homopolymers. The dashed line represents the average shear rate in the mixer ..... 152
- Figure 6.3: Viscosity and first normal stress difference as a function of shear stress (Pa) at 200°C for the various homopolymers. The dashed line represents the average shear stress in the mixer ..... 153
- Figure 6.4: Evolution of the dispersed phase internal structure as a function of the PS content (vol.% based on the dispersed phase) for the 80(HDPE)/20(PS+L-PMMA) and the 80(HDPE)/20(PS+H-PMMA) blends. The PMMA has been etched out with acetic acid. Larger than average particles are shown in order to visually demonstrate the internal structure of the composite droplet. The white bar equals 1 $\mu\text{m}$  ..... 157
- Figure 6.5: Degree of phase continuity versus composition for the (a) PS/H-PMMA and (b) PS/L-PMMA blends. The grey area corresponds to the co-continuity region. The black arrows indicate the point of disintegration of the samples after solvent extraction ..... 158

- Figure 6.6: SEM micrographs of the 80 (HDPE)/20 (PS+PMMA) blends: (a) fracture surface etched with acetic acid for 2 min. 14%PS/86%H-PMMA; (b) microtomed surface etched 24h with cyclohexane, 9%PS/91%H-PMMA; and (c) microtomed surface etched 24h with cyclohexane, 9%PS/91%L-PMMA ..... 160
- Figure 6.7: Dispersed phase size as a function of the calculated PS shell thickness for the 80(HDPE)/20(PS+L-PMMA) ternary blend. Numbers in parentheses represent the PS content based on the dispersed phase. The shell thickness is estimated from equation 6.2..... 163
- Figure 6.8: Evolution of the shell formation process with increasing PS content (vol.% based on the dispersed phase) for the 80(HDPE)/20(PS+L-PMMA) blend. In all cases the samples were fractured under liquid nitrogen. All samples were etched for 10s with acetic acid. Black and grey phases on the schematic represent the PS and the PMMA components respectively ..... 164
- Figure 6.9: Dispersed phase size as a function of the PS shell thickness for the 80(HDPE)/20(PS+H-PMMA) ternary blend. Numbers in parentheses represent the PS content based on the dispersed phase. The shell thickness is estimated from equation 6.2 ..... 166
- Figure 6.10: Evolution of the shell formation process with increasing PS content (vol.% based on the dispersed phase) for the 80(HDPE)/20(PS+H-PMMA) blend. In all cases the samples were fractured under liquid nitrogen. Samples (a), (c) and (d) were etched 24h with acetic acid. (b) only 1 min in order to show the internal structure. Black and grey phases on the schematic represent the PS and the PMMA components respectively ..... 167

- Figure 6.11: Control of the thickness of the PS shell at the nanometer level for the 80(HDPE)/20(PS+L-PMMA) blend. Black and grey phases on the schematic view represent the PS and the PMMA components respectively. Numbers in parentheses represent the PS content (vol.% based on the dispersed phase) ..... 170
- Figure 7.1: Diagramme schématique montrant l'évolution de la structure interne d'une goutte composite en fonction de la composition de la phase dispersée. (a) et (b) structure multi-cœur; (c), (d) et (e) structure cœur/peau; (f) structure cœur/peau avec peau incomplète. La quantité de la phase formant les sous-inclusions (par rapport à la peau) augmente dans le sens des flèches ..... 177
- Figure 7.2: Modification de la morphologie goutte composite au cours d'un traitement de recuit à l'état fondu. (a) avant recuit: structure multi-cœur et (b) après recuit: structure cœur/peau ..... 179
- Figure 7.3: Influence de la masse moléculaire de la phase formant la peau sur l'encapsulation dans la goutte composite en conditions statiques et dynamiques: (a) morphologie observée avec la peau de faible masse moléculaire en conditions dynamiques; (b) inversion de la structure cœur/peau en conditions dynamiques avec la peau de masse moléculaire très élevée; et (c) réinversion de la structure cœur/peau en conditions statiques au cours du traitement de recuit à l'état fondu ..... 180
- Figure 7.4: Diagramme schématique montrant les différentes morphologies de la goutte composite en fonction de la masse moléculaire du cœur. (a) Présence de sous-inclusions de la phase formant la peau dans le cœur de la goutte composite; et (b) structure cœur/peau avec une ségrégation parfaite ..... 181

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

### Symboles de l'alphabet latin:

A	aire interfaciale $i$
B	petit axe d'une ellipse
Ca	nombre capillaire
$d_n$	diamètre moyen en nombre
$d_v$	diamètre moyen en volume
E	énergie interfaciale
G	énergie libre de Gibbs
$G'$	module de stockage
$G''$	module de perte
H	épaisseur
K	nombre moyen de sous-inclusions par goutte composite
L	grand axe d'une ellipse
$M_e$	masse moléculaire entre enchevêtrements
$M_n$	masse moléculaire en nombre
$M_w$	masse moléculaire en poids
n	nombre de moles
$N_1$	première différence des contraintes normales
$N_2$	seconde différence des contraintes normales
p	rapport de viscosité entre la phase dispersée et la matrice
R	rayon
$R_g$	rayon de giration
S	surface
T	couple (force X déplacement)

V volume

**Symboles de l'alphabet grec:**

$\dot{\gamma}$	taux de cisaillement
$\lambda$	coefficient d'étalement
$\sigma$	tension interfaciale
$\eta$	viscosité
$\Phi$	fraction volumique
$\mu$	potentiel chimique
$\tau$	contrainte de cisaillement
$\omega$	fréquence
$\eta'$	viscosité complexe
$\psi_1$	premier coefficient des contraintes normales

## LISTE DES ANNEXES

Annexe I:	Réflexions sur l'influence de la variation de la taille des particules sur l'énergie de surface d'un système ternaire A/B/C .....	197
Annexe II:	Rupture de fibres composites par instabilités capillaires .....	205
Annexe III:	Étude complémentaire sur la présence d'une épaisseur de peau critique conduisant au comportement d'une pseudo-goutte pure .....	212
Annexe IV:	Expression de l'épaisseur de la peau d'une structure cœur/peau en fonction du rayon externe de la goutte composite et de la fraction volumique de peau .....	221
Annexe V:	Observation de la morphologie des mélanges ternaires HDPE/PS/PMMA au microscope à force atomique .....	224
Annexe VI:	Évaluation du taux de cisaillement moyen dans le mélangeur interne Haake .....	230



# CHAPITRE I

## INTRODUCTION ET OBJECTIFS

### 1.1 Introduction

Les polymères sont omniprésents dans le monde d'aujourd'hui. Au niveau mondial, l'importance des plastiques dans l'économie est supérieure à celle tenue par le fer, l'acier et le cuivre réunis. Ce que les gens savent moins, c'est que plus 20% de ce marché est tenu par les mélanges de polymères et ils représentent le domaine connaissant la croissance la plus importante dans l'industrie des polymères. Mais il n'en a pas été toujours ainsi. Il y a seulement une trentaine d'années, la plupart des plastiques utilisés commercialement étaient encore formés par un seul homopolymère dans lequel on ajoutait, en concentration très faible, des additifs de faibles masses moléculaires. Mais pourquoi ce changement? Plusieurs raisons peuvent être citées pour expliquer ce succès. L'une des principales raisons est que le mélange judicieux de plusieurs polymères permet de créer des matériaux totalement nouveaux qui présentent des degrés de synergisme élevés par rapport aux composants originaux, et ce en utilisant de la machinerie relativement simple comme des extrudeuses par exemple. Nous pouvons ajouter à cela le fait qu'ils offrent un rapport coût/performance imbattable par rapport à la synthèse de nouvelles macromolécules.

Mais qu'est-ce que l'on entend par l'expression mélange de polymères? Par définition, ce sont des mélanges physiques d'homopolymères ou de copolymères dont la structure chimique du motif répétitif est différente. Contrairement aux métaux qui sont habituellement miscibles (on parle alors d'alliages), les polymères ne sont que partiellement miscibles voire totalement immiscibles dans la majorité des cas. Dès lors, le mélange à l'état fondu de deux polymères va mener à l'obtention d'un matériau hétérogène biphasé. Ce mélange sera constitué d'une phase continue que l'on appelle la

matrice dans laquelle sera dispersée l'autre phase, qui est également déformable, ce qui la différencie des matériaux composites où le renfort est généralement rigide.

L'idée originale de mélanger deux polymères – naturels en l'occurrence - est attribuée à Thomas Hancock qui en 1846 a réalisé le premier mélange entre un caoutchouc naturel et une autre substance naturelle, du gutta percha, dans le but d'imperméabiliser des vêtements. Mais ce n'est qu'en 1942 qu'apparaît le premier mélange commercial, dans le sens moderne du mot, entre deux polymères thermoplastiques, - du poly(chlorure de vinyle) (PVC) et du caoutchouc acrylonitrile (NBR) (Utracki, 1990). Les années 40 marquent également le début des mélanges HIPS (un mélange de polystyrène-butadiène). Cela correspond environ à une dizaine d'années après la commercialisation des premiers polymères synthétiques (PVC, SBR, PS, PMMA, etc.). A la fin des années 70, début 80, la recherche dans le domaine des mélanges de polymères est orientée par l'industrie automobile qui est à la recherche de matériaux pouvant offrir une résistance à l'impact élevée. À la fin des années 80 et pendant toutes les années 90, les groupes de recherche se sont concentrés sur la prédiction et le contrôle de tout un éventail de morphologies et d'interfaces.

En effet, deux caractéristiques principales vont régir les propriétés mécaniques du mélange: la chimie de l'interface et la morphologie du mélange, c'est-à-dire la taille et la forme de la phase dispersée. (i) Au niveau de l'interface, il y a création de ce que l'on appelle une tension interfaciale car les deux composantes du mélange possèdent une énergie de surface différente. La faible adhésion qui en résulte est souvent préjudiciable aux bonnes propriétés mécaniques du matériau, mais elle peut être améliorée par l'ajout ou la formation *in-situ* d'un agent interfacial ayant des segments chimiques identiques aux homopolymères utilisés ou encore en fonctionnalisant les homopolymères (Cigana *et al.*, 1996; Legros *et al.*, 1997; Macosko *et al.*, 1996; Malz et Tzoganakis, 1998). C'est ce que l'on appelle généralement la compatibilisation. (ii) Au niveau de la morphologie, la phase dispersée peut prendre différentes tailles et différentes formes. La taille des particules varie généralement de quelques dixièmes à

quelques centaines de micromètres. La forme de la phase dispersée peut être sphérique, cylindrique, elliptique, stratifiée ou co-continue. Cette morphologie des mélanges dépend principalement des polymères utilisés (type de molécules, masses moléculaires, tension ou énergie de surface, propriétés viscoélastiques...), de la quantité de phase dispersée introduite dans le mélange, ainsi que de différents paramètres de mise en œuvre qui vont influencer sa déformabilité (température, type d'écoulement, taux de cisaillement, ajout d'un agent gonflant...) (Favis, 1990; Lee *et al.*, 1998; Mekhilef et Verhoogt, 1996).

Aujourd'hui, l'industrie étant toujours à la recherche de nouveaux matériaux ultra-performants, les mélanges commerciaux sont de plus en plus complexes et peuvent contenir jusqu'à six polymères différents. L'existence de plusieurs phases mineures représente de nouveaux défis aux chercheurs car différentes morphologies peuvent être créées. Si les phases mineures sont le plus souvent dispersées de façon discrète, elles peuvent également dans certains cas spécifiques former des morphologies beaucoup plus complexes que l'on appelle des gouttes composites (le terme sous-inclusions est également utilisé). Cette expression sert à décrire la morphologie dans laquelle la phase dispersée est elle-même un mélange de polymères, c'est-à-dire une phase hétérogène, par opposition à la morphologie classique. Est-il possible de prévoir cette morphologie? De quels paramètres dépend-elle? Peut-on la contrôler? Cette nouvelle morphologie n'en est encore qu'à ses premiers pas mais elle pourrait offrir de nouveaux horizons aux mélanges de polymères dans des domaines aussi variés que la conductivité, la perméabilité, la libération de médicament, le génie tissulaire ou encore le recyclage des matières plastiques.

Créer de nouveaux matériaux n'a pourtant pas été la seule raison qui a motivé cette thèse de doctorat. En effet, la formation d'une structure de type goutte composite peut être analysée comme un phénomène beaucoup plus général : l'encapsulation. (i) À ce titre, la migration d'un agent compatibilisant à l'interface d'un mélange binaire immiscible peut être considérée comme une forme d'encapsulation, avec en plus des

problèmes de miscibilité, d'orientation des chaînes et de formation de micelles. Dans ce type d'encapsulation, il est important de souligner que le copolymère est partiellement miscible avec les homopolymères. (ii) Dans le cas des systèmes purement binaires, une des controverses majeures dans le domaine est la prédiction du point d'inversion de phase, c'est-à-dire la composition pour laquelle la phase dispersée et la matrice vont s'inverser. Presque tous les modèles de prévision du point d'inversion de phase dans les systèmes binaires expriment la tendance que la phase la moins visqueuse (donc la plus déformable) encapsule de façon préférentielle la phase la plus visqueuse (donc la moins déformable). Autrement dit, le point d'inversion de phase est décalé (par rapport à la composition 50/50) vers des concentrations plus faibles de la phase la moins visqueuse. Cependant, depuis quelques années, plusieurs travaux sont venus complètement contredire ces modèles et plusieurs groupes de recherche ont alors proposé que l'élasticité des différentes phases puisse également jouer un rôle sur la position du point d'inversion de phase. Le problème est très complexe et une étude de l'encapsulation sur des systèmes ternaires pourrait offrir de nouveaux indices qui permettraient de combler les nombreux écueils que présente une théorie essentiellement basée sur le rapport de viscosité.

## 1.2 Objectifs

Initialement motivés par le désir de trouver potentiellement une manière directe et économique de recycler les déchets plastiques qui encombrent et détruisent notre environnement, nous avons réorienté ce projet vers une voie plus fondamentale. En fait, ce choix s'est imposé par lui-même face au manque de données disponibles dans la littérature scientifique et à la contradiction apparente de certains résultats expérimentaux. Afin de concentrer nos efforts sur le contrôle de la morphologie de type goutte composite, tout l'aspect lié aux propriétés mécaniques ne sera pas du tout traité dans cette étude.

Après avoir vérifié la pertinence des modèles qui ont déjà été publiés sur la prédiction du type de structure, l'un de nos objectifs est de déterminer si cette morphologie est générée rapidement pendant la phase de mixage et si elle s'étend à l'ensemble de la phase dispersée. La stabilité dans le temps, qui est un problème fondamental au niveau de la mise en œuvre, sera également l'objet de toute notre attention. Est-il possible de contrôler la taille des gouttes composites? Y a-t-il coalescence des gouttes composites comme c'est le cas dans les systèmes binaires? Tout ce travail en profondeur va nous permettre de passer à la seconde étape de notre travail qui est de déterminer quels sont les paramètres qui contrôlent fondamentalement la morphologie des systèmes multiphasés immiscibles? La morphologie de type goutte composite dépend-elle uniquement de considérations énergétiques? Est-il possible de contrôler quelle phase dispersée va encapsuler l'autre phase dispersée en jouant sur la viscosité des phases? Voilà les questions majeures qui constituent nos principaux objectifs. Afin d'aller encore plus loin dans notre étude, nous essayerons dans une dernière étape de contrôler la structure interne des gouttes composites. Est-il possible de jouer sur l'épaisseur de la peau ou encore sur le nombre de sous-inclusions dispersées dans chaque nodule de phase dispersée? La microstructure a-t-elle une influence sur la taille des particules? Tous les éléments de réponse devraient nous permettre d'apporter grâce à nos travaux une contribution scientifique importante dans le domaine des gouttes composites.

Pour atteindre nos objectifs, nous avons utilisé un système ternaire modèle formé de différents polystyrène (PS) et de différents poly(méthyle méthacrylate) (PMMA) dispersés dans une matrice de polyéthylène haute densité (HDPE). Même s'il ne présente pas d'intérêt commercial évident, ce mélange modèle va faciliter nos travaux car non seulement il permet la formation de gouttes composites par voie spontanée, condition *sine qua non* à notre étude, mais il offre surtout la possibilité de dissoudre sélectivement le PS ou le PMMA, c'est-à-dire l'une ou l'autre des phases dispersées. Cette caractéristique propre permet de faire une analyse complète de la

morphologie des sous-inclusions avec des techniques relativement simples et rapides comme la dissolution sélective associée à visualisation par microscopie électronique à balayage.

Dans ce document, l'étude bibliographique présentée au chapitre II regroupe les principaux travaux qui ont été menés sur les mélanges de polymères immiscibles dans le domaine des sous-inclusions. Malgré le peu d'articles publiés à ce sujet - c'est un domaine de recherche assez récent - nous essayerons de dissocier les points qui semblent acquis de ceux qui apparaissent nébuleux voire inconnus. Volontairement, je ne reviendrai pas sur tout le travail colossal qui a été fait par l'ensemble des groupes de recherches de part le monde sur les systèmes binaires, compatibilisés ou non. Plusieurs ouvrages (à titre d'exemple, Paul et Bucknall, 2000) synthétisent de façon concise et remarquable l'ensemble des connaissances acquises dans ce domaine depuis plusieurs décennies et ce jusqu'aux plus récentes découvertes. La partie expérimentale, les résultats et la discussion seront présentés sous la forme de trois articles parus ou à paraître. Enfin, ce travail s'achèvera par les traditionnelles conclusions et recommandations. Les annexes présentées à la fin de l'ouvrage rassemblent des réflexions et des travaux expérimentaux qui ne justifient pas nécessairement une publication dans la littérature scientifique mais qui malgré tout font partie intégrante de cette thèse.

## CHAPITRE II

### THÉORIES ET REVUE DE LA LITTÉRATURE

#### 2.1 Les gouttes composites: une morphologie rencontrée dans différents domaines

Pour commencer cette revue de la littérature, j'aimerais parler d'un article de Favis et Chalifoux (1988) sur les effets de la composition et du rapport de viscosité sur la taille de la phase dispersée pour des mélanges binaires polypropylène (PP)/ polycarbonate (PC). Pourquoi un tel choix? Au cours de ces travaux, ces auteurs ont observé la présence inattendue d'une morphologie de type goutte composite pour un mélange à 60% (massique) de PC. La figure 2.1 montre un faciès de fracture vu au microscope électronique à balayage. La structure est formée d'une matrice de PC et d'une phase dispersée de PP contenant de nombreuses sous-inclusions de PC. Peu de chercheurs se sont réellement penchés sur la formation des sous-inclusions dans les mélanges de polymères. Personnellement, j'ai été véritablement séduit par cette morphologie – un amalgame de complexité et de beauté artistique – et cet article constitue en quelque sorte l'élément déclencheur de ce sujet de thèse de doctorat.



Figure 2.1: Structure d'une goutte composite pour un mélange PP/PC à 60% de PC vu au microscope électronique à balayage (Favis et Chalifoux, 1988).

En fait, ce type de morphologie est similaire avec la structure des mélanges HIPS, qui sont des mélanges polybutadiène (PB)/styrène (PS) dans lesquels du polystyrène reste prisonnier dans les particules d'élastomère. Une fine section de ce type de mélange vue au microscope électronique à transmission après oxydation aux vapeurs de  $\text{OsO}_4$  est montrée à la figure 2.2



Figure 2.2: Photographie prise au MET des particules de caoutchouc extraites d'un mélange HIPS, placées dans de la résine époxy et colorées avec du  $\text{OsO}_4$ . On peut noter la fine couche de PS greffé (voir flèches) qui est invisible dans le mélange initial (Hobbs et Watkins, travaux non publiés).

Cependant, dans ce cas, la formation des sous-inclusions est totalement différente de celle observée par Favis et Chalifoux (1988) puisqu'elle a lieu pendant la phase de polymérisation. Sous certaines conditions expérimentales bien spécifiques, la polymérisation d'une solution homogène de 5-10 % de polybutadiène dans du styrène permet d'obtenir une structure de type goutte composite formée par une matrice PS et une phase dispersée de PB contenant des petites sous-inclusions de polystyrène de



faible masse moléculaire (Amos *et al.*, 1954; Molau et Keskkula., 1966). En fait, les particules de caoutchouc sont formées pendant la première phase de polymérisation (degré de conversion de 0 à 40%), au moment de l'inversion de phase. Ensuite, ces gouttes de caoutchouc durcissent graduellement par polymérisation du monomère et par réticulation de la phase caoutchoutique. Quel est l'avantage d'une telle morphologie? Les inclusions de PS dans le caoutchouc servent non seulement à augmenter la fraction volumique de caoutchouc – c'est la phase qui coûte la plus chère – mais surtout à augmenter la taille des particules de polybutadiène, ce qui permet d'améliorer les propriétés de résistance à l'impact du matériau.

Une structure morphologique similaire a également été observée sur des films obtenus par dissolution des phases dans un solvant commun puis évaporation du solvant (Groeninckx *et al.*, 1979; Trent *et al.*, 1983). En utilisant ce procédé de mélange, Groeninckx *et al.* (1979) ont observé la présence de petites particules de PS dans la phase dispersée de PC pour un mélange PC/PS 25/75 (% massique). Trent *et al.* (1983) ont fait les mêmes observations avec des films PS/PMMA 10/90 (% massique) obtenus par dissolution dans du toluène. Afin d'améliorer le contraste entre les différentes phases durant l'observation au microscope électronique à transmission (MET), les films de polymères ont été colorés avec une solution de 0.5% (massique) de tétraoxyde de ruthénium ( $\text{RuO}_4$ ) dans de l'eau distillée déminéralisée. La coloration affectant préférentiellement le composé contenant des noyaux aromatiques, les observations au MET ont révélé que les gouttes sombres et de formes régulières de PS contenaient des micro-domaines de formes irrégulières de PMMA.

Mais la morphologie de type goutte composite n'est pas spécifique aux mélanges de polymères. Elle se rencontre aussi bien en biologie qu'en physique. Dans une étude sur la forme et la formation des particules de caoutchouc des HIPS, Eastmond et Phillips (1984) montrent le parallèle qui existe entre les caractéristiques des mélanges HIPS et les assemblages de bulles, les tissus adipeux, les mousses, etc. Fait marquant de cette étude, les auteurs concluent que ces corrélations - au niveau

morphologique – résultent d'une origine commune : les forces de tensions interfaciales. Nous verrons plus loin dans ce chapitre tout le sens qu'il faut attacher à cette remarque pertinente.

Si on fait maintenant une recherche au niveau de la terminologie, il semblerait que le terme encapsulation soit adopté pour la première fois en 1937 par Kopac et Chambers pour décrire la formation de sous-inclusions d'huile dans des œufs d'oursins dont on a préalablement enlevé la coquille, l'ensemble baignant dans de l'eau de mer ou d'autres électrolytes aqueux. Ils expliquent ce phénomène en utilisant les tensions interfaciales entre les différentes composantes. Un peu plus de trois décennies plus tard, Torza et Mason (1970) réalisent une étude plus complète sur la structure d'équilibre qui s'établit lorsque deux gouttes de liquides immiscibles suspendues dans un troisième liquide immiscible entrent en contact. Ces auteurs extrapolent leurs résultats à des systèmes concentrés qui forment ce l'on appelle des émulsions.

Ce bref aparté étant fait sur le caractère universel de la morphologie de type gouttes composite, nous allons maintenant nous limiter essentiellement à l'étude de cette morphologie pour des mélanges de polymères obtenus par opération de mixage à l'état fondu.

## **2.2 Les différents modes de formation de la morphologie de type goutte composite**

Avant d'aller plus loin dans la revue de la littérature, il est nécessaire d'apporter immédiatement quelques précisions concernant la formation de la morphologie goutte composite dans les mélanges de polymères immiscibles. Il est important de pouvoir distinguer les différents modes de formation de cette morphologie, à savoir la «voie forcée» et la «voie spontanée». Mais à quoi correspond réellement cette différence?

### **2.2.1 Obtention d'une morphologie de type goutte composite par voie forcée**

En fait, la «voie forcée» correspond à une morphologie qui n'est *a priori* pas stable thermodynamiquement parlant, c'est-à-dire à une morphologie qui va avoir

tendance à évoluer vers des caractéristiques différentes au cours du temps. Cette notion de stabilité n'est pas si évidente et peut porter à confusion car chacun sait que l'état le plus stable d'un mélange de polymères est la séparation en deux macrophases. Mais pendant l'opération de mélange la situation est toute autre et il existe pour des conditions expérimentales données un certain équilibre dynamique qui va donner lieu à des caractéristiques de taille et de forme qui sont généralement stables dans le temps. Dans cette partie nous allons voir qu'il est possible, sous certaines conditions expérimentales, de former des sous-inclusions pour des systèmes binaires – par voie forcée – mais que cette morphologie est généralement instable dans le temps.

Pour donner suite aux travaux de Favis et Chalifoux (1988), Favis *et al.* (1992) ont réussi à recréer une morphologie de type goutte composite pour des systèmes binaires polycarbonate/polypropylène (PC/PP) et polyamide/polyéthylène (PA/PE). Dans le cas du mélange PC/PP, cette structure est générée pour deux compositions. Pour un rapport de composition 50/50 (% vol.), l'addition simultanée des composés conduit à la formation d'une zone de co-continuité entre le PP et le PC avec présence de sous-inclusions de PP dans le PC (Figure 2.3).

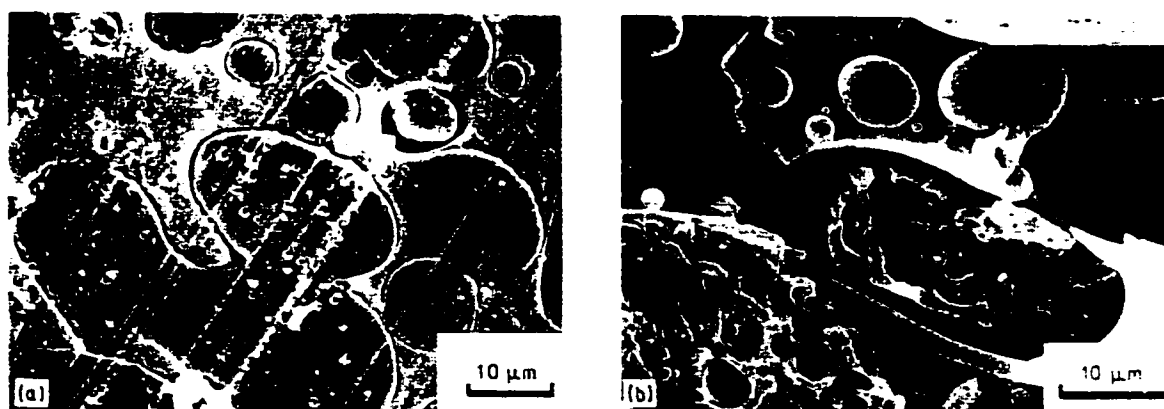


Figure 2.3 : Micrographies électroniques à balayage d'un mélange PC/PP (50/50) : (a) surface plane polie observée à un grossissement de 1200× : (b) faciès de rupture observé à un grossissement de 1550× (Favis *et al.*, 1992).

Pour une fraction volumique de 25 % de PC, la génération d'une phase dispersée de PC contenant des sous-inclusions de PP est obtenue en imposant une inversion de phase suivie d'un contrôle du temps de mixage. Dans ce cas, le PP forme la matrice alors que la phase dispersée est formée de PC dans lequel sont dispersées des sous-inclusions sphériques de PP. Comme l'illustre la figure 2.4, une augmentation de la viscosité du PC (phase dispersée principale après l'inversion de phase) permet d'augmenter la quantité de sous-inclusions pour un temps de mixage donné, en raison de la plus faible mobilité des sous-inclusions dans la phase de PC. Cependant, il faut souligner que la quantité de sous-inclusions finale est assez limitée, à cause de la viscosité de la phase dispersée et du temps de mixage.

Ces auteurs décident d'ajouter un agent interfacial pour essayer de stabiliser la production de ces sous-inclusions. Pour un mélange polyéthylène/polyamide (PE/PA), également préparé par un processus d'inversion de phase, l'ajout d'un compatibilisant PE-PA conduit à une complète stabilisation de cette morphologie et à une quantité élevée de sous-inclusions, même pour une faible viscosité de la phase dispersée et pour des temps de mixages de 20 min. Ces auteurs expliquent cette performance par les fortes interactions créées à l'interface entre les sous-inclusions de PA et la phase dispersée de PE pendant la première étape du mélange (avant l'inversion de phase).

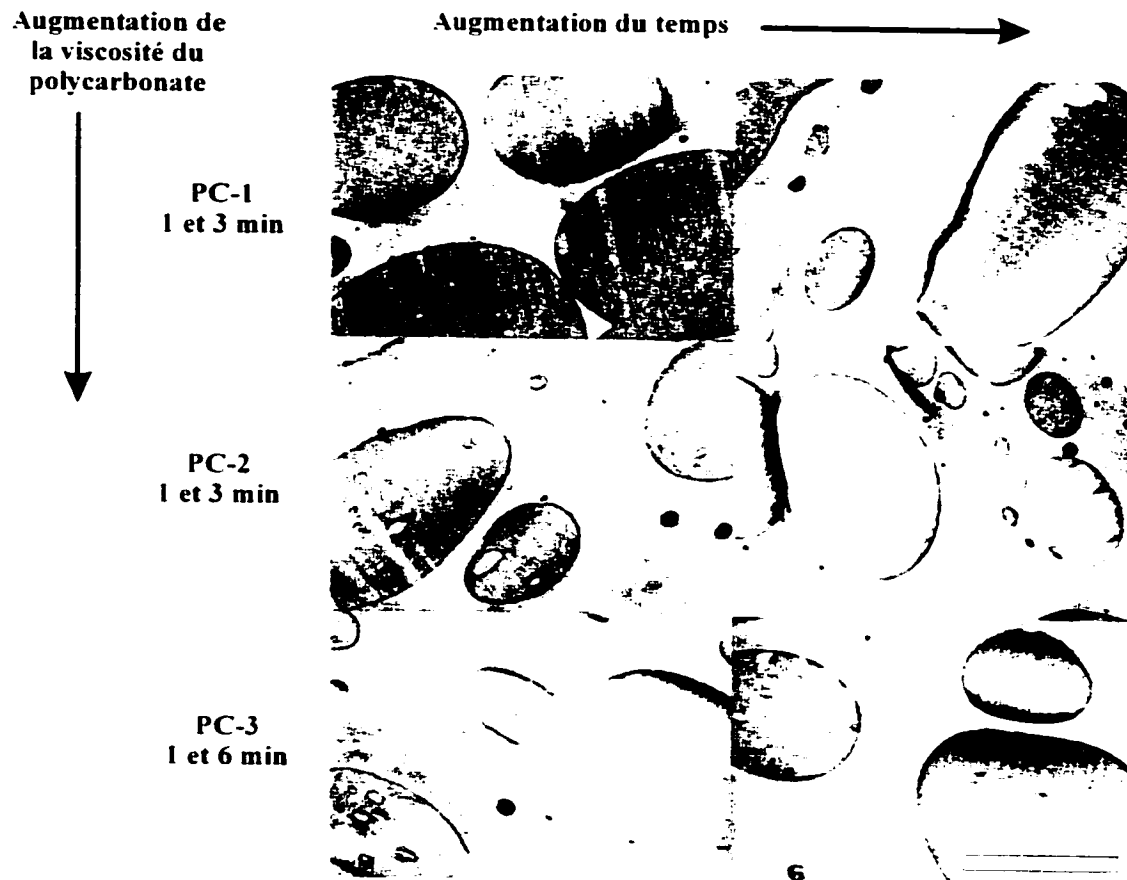


Figure 2.4 : Micrographies de mélanges PC/PP 25/75 (% vol.) obtenues par microscopie électronique à transmission. Dépendances de la morphologie composite de la phase dispersée en fonctions du temps de mixage et de la viscosité du PC (Favis *et al.*, 1992). La barre blanche représente une distance de 5  $\mu\text{m}$ .

### 2.2.2 Obtention d'une morphologie de type goutte composite par voie spontanée

Dans une autre approche, plusieurs auteurs rapportent la formation par «voie spontanée» d'une morphologie de type goutte composite pour des mélanges de polymères immiscibles obtenus par mélange à l'état fondu (Guo *et al.*, 1997; Gupta et Snirivasan, 1993; Hemmati *et al.*, 2001; Hobbs *et al.*, 1988; Legros *et al.*, 1997; Nemirovski *et al.*, 1995). Dans ce cas, il n'est plus question d'utiliser un protocole de

mélange en plusieurs étapes, mais on considère plutôt le cas où la morphologie de type goutte composite se développe de façon naturelle lorsque toutes les composantes sont mélangées simultanément dans l'appareil de mélange. Peut-on vraiment parler de structure à l'équilibre? Ce qui est sûr, c'est que cette morphologie semble - à partir du moment où elle s'est formée - relativement stable dans le temps. C'est en ces termes que nous utiliserons l'expression «voie spontanée». Dans la suite de cette revue de la littérature, nous allons nous restreindre essentiellement à ce dernier type de formation de la morphologie car c'est cette voie qui nous intéresse dans le cadre de cette thèse de doctorat.

### **2.3 Les différents modèles de prédiction de la morphologie pour des systèmes contenant au moins deux phases mineures**

Nous allons maintenant passer au travers des différents articles qui concernent la génération par voie spontanée de la morphologie goutte composite, en commençant par des niveaux qui apparaissent primaires pour aller vers des niveaux secondaires, c'est-à-dire vers des niveaux de plus en plus fins. Ainsi, le premier point qui vient à l'esprit lorsque l'on s'intéresse à la morphologie des systèmes multiphasés contenant au moins trois phases est de pouvoir prédire la morphologie de la phase dispersée. Est-ce que les différentes phases mineures vont être dispersées de façon discrète ou est-ce qu'il va y avoir formation de gouttes composites, et si c'est le cas quelle phase va encapsuler l'autre? Dans le cas des mélanges de polymères, plusieurs auteurs sont parvenus à créer des modèles relativement simples qui permettent de prédire de façon assez fiable quelle sera la morphologie du mélange (Guo *et al.*, 1997<sup>a,b</sup>; Hobbs *et al.*, 1988; Torza et Mason, 1970).

### 2.3.1 Prédiction de la morphologie de la phase dispersée par l'analyse des coefficients d'étalement

Hobbs *et al.* (1988) suggèrent que les forces interfaciales jouent un rôle important sur la microstructure des mélanges ternaires et quaternaires. L'idée de base à l'origine de leurs travaux repose sur l'équation d'Harkin qui traduit la tendance qu'a un liquide  $i$  à s'étaler spontanément sur un substrat  $j$  (solide ou liquide) en termes de tension de surface et de tension interfaciale. Le coefficient d'étalement  $\lambda_{ij}$  est donné par la relation suivante :

$$\lambda_{ij} = \sigma_j - \sigma_i - \sigma_{ij} \quad (2.1)$$

où  $\sigma_j$ ,  $\sigma_i$  sont respectivement les tensions de surface du solide et du liquide et  $\sigma_{ij}$  la tension interfaciale entre le solide et le liquide. Il y a étalement de la phase  $i$  sur la phase  $j$  si et seulement si le coefficient  $\lambda_{ij}$  est positif. Ils ont transposé ce modèle aux mélanges de polymères dans lesquels deux phases non identiques sont dispersées à l'intérieur d'une troisième phase en substituant les tensions de surface par les tensions interfaciales appropriées. Ainsi, l'équation (2.1) devient

$$\lambda_{31} = \sigma_{12} - \sigma_{32} - \sigma_{13} \quad (2.2)$$

La Figure 2.5 illustre l'analogie physique entre l'équation d'Harkin et cette nouvelle équation.

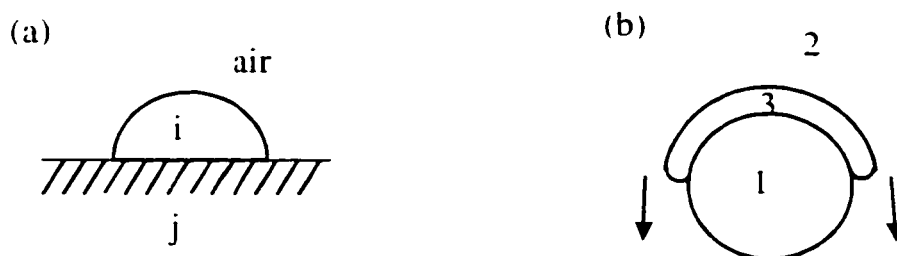


Figure 2.5 : Diagramme schématique montrant le comportement à l'étalement (a) d'un liquide  $i$  sur un substrat solide  $j$  et (b) d'un polymère 3 sur un polymère 1 à l'intérieur d'un troisième polymère 2 (Hobbs *et al.*, 1988).

De façon analogue à l'équation 2.1, le coefficient  $\lambda_{31}$  représente la faculté que la phase dispersée 3 s'étale sur la phase dispersée 1. Il y aura formation d'une enveloppe de la phase 3 autour de la phase 1 pour des valeurs positives de  $\lambda_{31}$  (le composé 2 est la matrice) car le système cherchera à minimiser son énergie de surface. De plus, ce modèle permet de prédire que les phases dispersées resteront séparées si les coefficients d'étalement  $\lambda_{31}$  et  $\lambda_{13}$  sont tous les deux négatifs. Ces auteurs ont caractérisé différents systèmes ternaires et quaternaires composés des polymères industriels suivants : polystyrène (PS), polycarbonate de bisphénol-A (PC), polybutylène téréphtalate (PBT), polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et poly(styrène-co-acrylonitrile) (SAN). Dans le cas du mélange PS/PBT/PMMA 1/3/7 (montré à la figure 2.6 partie a), le PMMA forme la phase continue alors que le PS et le PBT sont dispersés de façon discrète. Aucune des deux phases dispersées n'a de tendance à vouloir s'étaler sur l'autre, comme le prédisaient les valeurs négatives des coefficients d'étalement  $\lambda_{\text{PBT/PS}}$  et  $\lambda_{\text{PS/PBT}}$ . Au contraire, si on remplace maintenant le PBT par du PC, une enveloppe de PC encapsule chacun des domaines de PS, comme le montre la figure 2.6 partie b. Ce résultat est expliqué par la valeur positive du coefficient d'étalement  $\lambda_{\text{PC/PS}}$ .



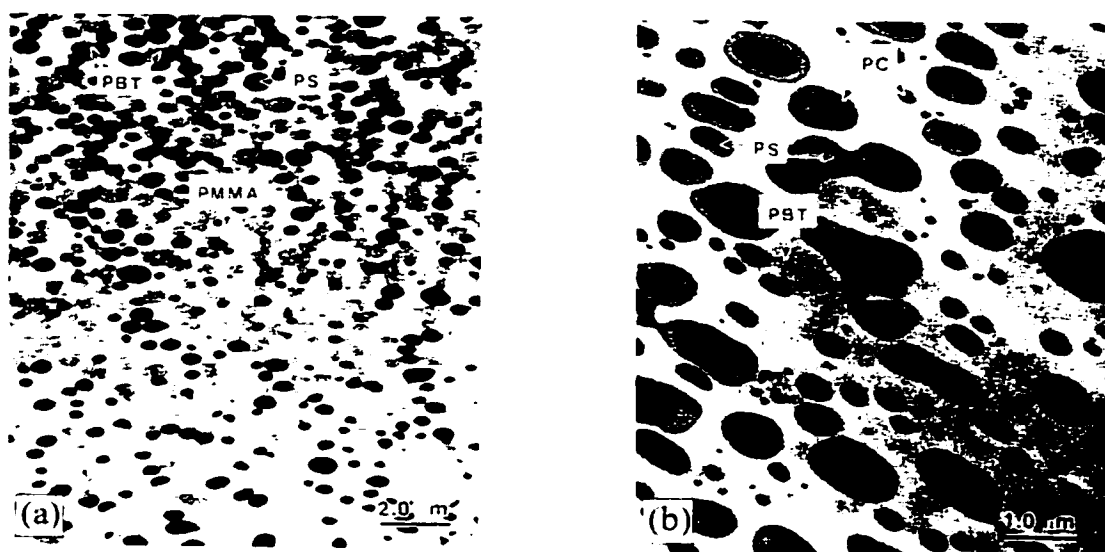


Figure 2.6 : Photographies prises au MET (a) d'un mélange PS/PBT/PMMA (1/3/7) montrant les phases dispersées séparées de PS et de PBT et (b) d'un mélange PS/PC/PBT (1/3/7) montrant des domaines de PS enveloppés par le PC (Hobbs *et al.*, 1988).

Malgré quelques approximations aux niveaux de la détermination des tensions interfaciales et des effets de miscibilité partielle qui ont été négligés, ces auteurs démontrent avec succès l'utilité du concept de coefficient d'étalement pour prédire les morphologies observées pour les différents mélanges, en particulier au niveau de l'encapsulation. Il faut en revanche noter que, même si cette équation n'est pas en théorie limitée à l'étude de système ternaire, il devient difficile voire impossible de prédire la morphologie de mélanges contenant plus de deux phases dispersées. Cependant, l'exemple de la figure 2.7 montre pour un mélange quaternaire PBT/PS/SAN (S/AN 75/25)/PC 7/3/2/2 que le coefficient d'étalement peut malgré tout fournir certaines explications à la morphologie observée. Dans ce cas, le PBT est la matrice et le PS la phase dispersée majeure. Mais ni le PC, ni le SAN, ne forment des phases isolées. Ils se combinent plutôt pour encapsuler partiellement les domaines de

PS, comportement que l'on peut associer aux valeurs positives des coefficients d'étalement  $\lambda_{PC/PS}$  et  $\lambda_{SAN/PS}$ .

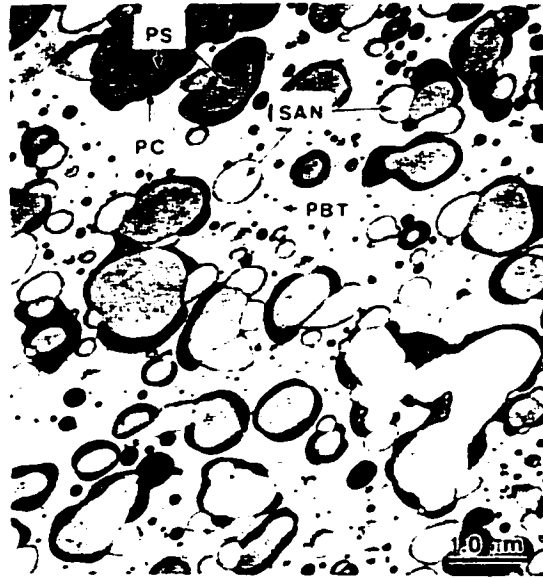


Figure 2.7 : Photographie prise au MET d'un mélange PBT/PS/SAN(75/25 S/AN)/PC 7/3/2/2 montrant des domaines de PC et de SAN en compétition pour s'étaler sur le PS (Hobbs *et al.*, 1988).

### 2.3.2 Prédiction de la morphologie de la phase dispersée par le modèle de la minimisation de l'énergie interfaciale

Guo *et al.* (1997) ont étendu le concept introduit par Hobbs *et al.* (1988) sur le coefficient d'étalement en incluant à ce modèle les aires interfaciales. Ils considèrent en effet que le coefficient d'étalement n'est pas la véritable grandeur physique qu'il faut étudier mais il faut considérer l'énergie totale du système. Ils définissent pour cela l'énergie libre totale de Gibbs  $G$  pour un système multiphasé par l'expression :

$$G = \sum_i n_i \mu_i + \sum_{i \neq j} A_{ij} \sigma_{ij} \quad (2.3)$$

où  $n_i$  représente le nombre de mole du composant  $i$ ,  $\mu_i$  le potentiel chimique du composant  $i$ ,  $A_i$  l'aire interfaciale et  $\sigma_{ij}$  la tension interfaciale entre  $i$  et  $j$ . Le second terme de l'équation représente l'énergie interfaciale totale du système qui détermine la structure d'équilibre des différentes phases. Pour un système à  $N$  composantes ( $N > 2$ ) et pour une composition donnée, la minimisation de la somme  $\sum A_i \sigma_{ij}$  suggère qu'il n'y a que  $N-1$  interfaces coexistantes dans le système et ce dans le but d'avoir l'énergie interfaciale la plus basse. Cependant,  $N-1$  phases mineures peuvent former  $m > N-1$  interfaces dans un système à  $N$  composés, où

$$m = \frac{N!}{2!(N-2)!} \quad (2.4)$$

Il y aura donc  $q$  arrangements possibles des différentes phases.

$$q = N \left\{ \frac{m!}{(N-1)![m-(N-1)]!} - \frac{N[m-(N-1)]!}{(N-1)![m-2(N-1)]!} \right\} \quad (2.5)$$

Par exemple, pour un système ternaire où  $A$  est la matrice et  $B$  et  $C$  les phases mineures, d'après l'équation 2.4, trois interfaces peuvent se former mais seulement deux peuvent coexister si l'on veut minimiser le terme  $\sum A_i \sigma_{ij}$ . Pour un système quaternaire, avec  $D$  comme phase mineure supplémentaire, six interfaces peuvent se former mais seulement trois peuvent coexister, etc. Évidemment, plus le nombre de phases est important et plus le nombre d'arrangements possibles est grand. Mais l'intérêt de ce modèle par rapport à l'équation 2.2 est qu'il permet de prédire la morphologie des systèmes quel que soit le nombre de phases. D'après l'équation 2.5, il y a un total de trois structures possibles pour un système ternaire pour lequel  $A$  est la matrice, alors que pour un système quaternaire il faut comparer les valeurs de l'énergie libre de Gibbs pour les seize structures possibles. La figure 2.8 présente les conventions d'écriture prises par ces auteurs pour les trois structures possibles pour un mélange ternaire  $A/B/C$  dans lequel la phase  $A$  est choisie comme matrice.

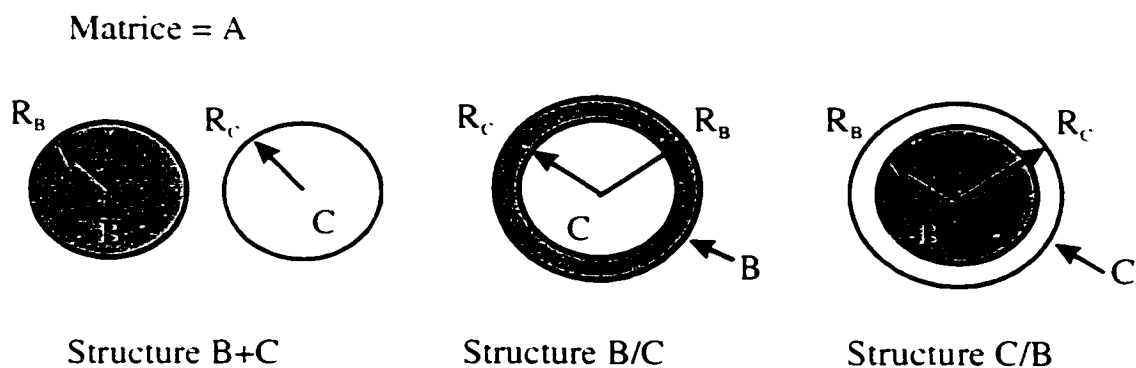


Figure 2.8 : Diagramme schématique montrant les trois structures possibles pour un système ternaire à l'équilibre : (1) les phases B et C restent séparées (B+C); (2) la phase B entoure la phase C (B/C); (3) la phase C entoure la phase B (C/B) (Guo *et al.*, 1997<sup>a</sup>).

Étant donné que les termes  $\Sigma n_i \mu_i$  sont identiques pour une composition donnée, ils peuvent être négligés et par conséquent la morphologie sera celle qui correspond à la plus faible valeur de  $\Sigma A_i \sigma_{ii}$ , c'est-à-dire à la plus faible énergie interfaciale. Pour simplifier les calculs, ces auteurs supposent qu'à l'équilibre, chaque phase dispersée coalesce et deviendra éventuellement une seule particule ou enveloppe, ce qui correspond à négliger la différence d'aire interfaciale engendrée par un nombre différent de particules dans le mélange. Guo *et al.* (1997<sup>a</sup>) mettent en évidence pour différents systèmes ternaires HDPE/PP/PS et HDPE/PMMA/PS que la tension interfaciale entre les différentes composantes joue le rôle majeur sur la structure du mélange. On ne voit cependant pas dans ces travaux l'effet de la composition de la phase mineure. Par contre, dans une étude sur les systèmes quaternaires publiée la même année, Guo *et al.* (1997<sup>b</sup>) prédisent pour des systèmes HDPE/PP/PS/PMMA - dans lequel le HDPE est la matrice - que la morphologie de la phase dispersée devrait être également influencée par la composition de la phase mineure. Ainsi, si le rapport de composition  $V_{PP}/V_{PS}$  est supérieur à 0.7, le système devrait préférer la structure (PP/PS/PMMA), alors que pour un rapport de composition  $V_{PP}/V_{PS}$  inférieur à 0.7 le

système devrait préférer la structure (PP+PS/PMMA). La figure 2.9a montre la morphologie obtenue pour un mélange HDPE/PP/PS/PMMA 60/20/10/10 pour lequel  $V_{PP}/V_{PS} > 0.7$ . On peut voir clairement que toutes les particules de PMMA (particules notées D) sont encapsulées par le PS (C) et que le PS est encapsulé par le PP (B). Au contraire, la figure 2.9b montre la morphologie obtenue pour le mélange HDPE/PP/PS/PMMA 75/5/10/10 pour lequel  $V_{PP}/V_{PS} < 0.7$ . La structure est alors du même type (PP+PS/PMMA), c'est-à-dire que le PP n'encapsule plus le PS mais forme une phase dispersée séparée (qui réside partiellement à l'interface du PS). Ces résultats démontrent donc que la morphologie des mélanges est affectée par la composition des phases mineures, et donc que l'on ne peut pas prédire la morphologie en ne considérant que les tensions interfaciales.

En examinant de plus près les hypothèses qu'ont posées ces auteurs, on est amené à se poser plusieurs questions très intéressantes. Guo *et al.* (1997<sup>4</sup>) ont en effet assumé que les nombres de particules B et C pour un système ternaire A/B/C (dans lequel la phase A est la matrice) était les mêmes, ce qui n'est bien sûr pas toujours vrai. Certes leurs travaux montrent que cette simplification n'a pas d'influence sur les résultats attendus mais est-ce que c'est toujours le cas? De toute façon, il apparaît difficile voire impossible de comparer les énergies de surface en tenant compte du nombre de particules, c'est-à-dire en fait de la taille des particules. Autant il est facile de mesurer la taille des particules pour la morphologie que l'on observe expérimentalement, autant il est impossible de prédire la taille des particules pour une morphologie que l'on n'observe pas. La comparaison des niveaux d'énergie entre les différentes structures semble donc impossible sans cette hypothèse simplificatrice.

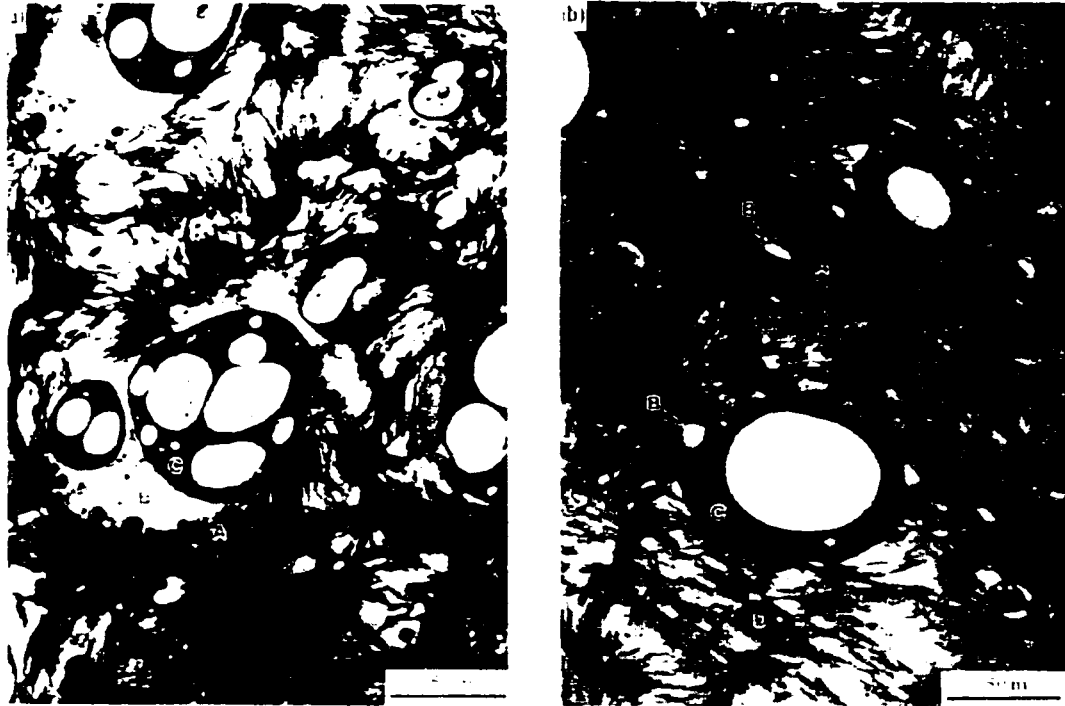


Figure 2.9: Micrographies prises au microscope électronique à balayage d'un mélange HDPE/PP/PS/PMMA (a) 60/20/10/10 ( $V_{PP}/V_{PS}=2$ ): (b) 75/5/10/10 ( $V_{PP}/V_{PS}=0.5$ ) (A=HDPE, B=PP, C=PS, D=PMMA) (Guo *et al.*, 1997<sup>b</sup>).

Sans vouloir créer une polémique, je trouve regrettable que ces différents auteurs ne fassent pas référence aux travaux de Torza et Mason (1970) sur des systèmes colloïdaux. En effet, ces derniers auteurs ont fait une étude très poussée sur la configuration d'équilibre optée par deux gouttes de liquides immiscibles suspendues dans un autre liquide également immiscible. Il s'agissait certes de systèmes dilués à l'extrême ayant des viscosités très faibles mais ils ont démontré très clairement que la configuration d'équilibre peut être prédite à partir de la connaissance des tensions interfaciales et des aires interfaciales. En choisissant la phase 1 de telle façon que la tension interfaciale  $\sigma_{12}$  soit supérieure à la tension interfaciale  $\sigma_{23}$ , ce qui n'enlève rien à la généralité du problème, ils ont montré qu'il n'existait que trois séries de valeurs

possibles pour les coefficients d'étalement. Les trois configurations possibles associées à ces trois séries sont représentées à la figure 2.10.

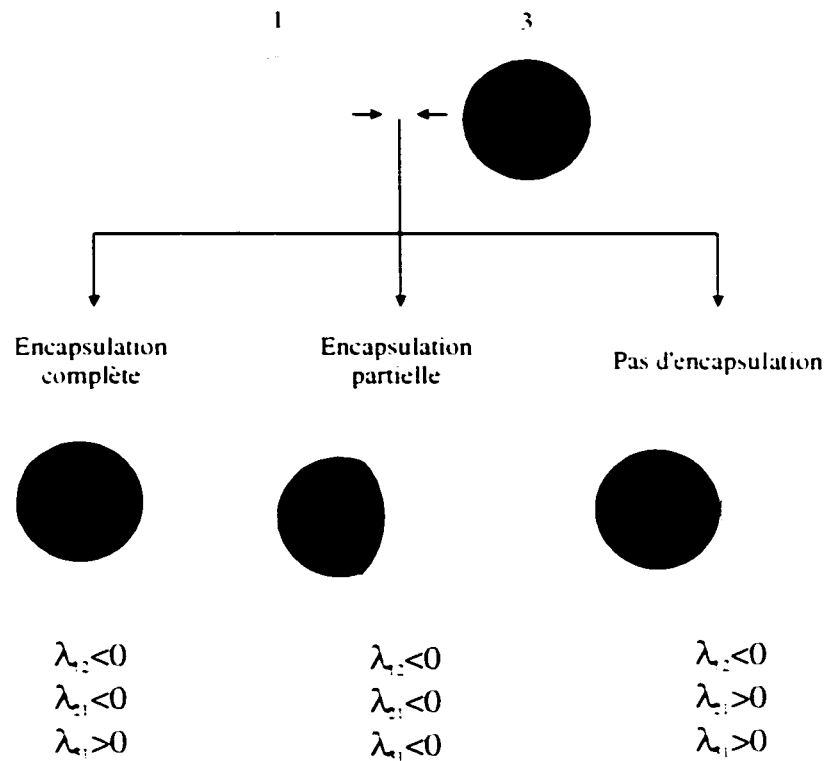


Figure 2.10: Configurations possibles à l'équilibre correspondant aux trois séries de coefficients d'étalement. La goutte de couleur noire représente la phase 1, celle de couleur blanche la phase 3 alors que la matrice est la phase 2 (Torza et Mason, 1970).

Nous venons de voir à travers toutes ces études que le concept du coefficient d'étalement ou de l'énergie libre de surface permet de prédire avec un certain succès la morphologie des mélanges comportant au moins deux phases mineures. Malheureusement, les différents auteurs ne discutent d'aucune stratégie pour convertir la morphologie d'un type vers l'autre type. La tension interfaciale entre chaque phase

étant fixée par la nature chimique des différentes phases, il semble que l'on soit plutôt réduit à un rôle de spectateur.

## **2.4 Facteurs influençant l'encapsulation dans les systèmes de polymères à morphologie goutte composite**

### **2.4.1 Rôle de la tension interfaciale sur l'encapsulation**

Faisons maintenant une petite incursion dans le domaine des mélanges binaires. Il est généralement reconnu qu'il est possible de diminuer la tension interfaciale entre les deux phases par l'ajout d'un agent compatibilisant. Que se passe-t-il si on utilise ce principe sur un mélange ternaire? Récemment, plusieurs auteurs (Guo *et al.*, 1997; Legros *et al.*, 1997) ont montré qu'il est possible de favoriser ou d'empêcher la formation de gouttes composites en diminuant préférentiellement la tension interfaciale de l'une des paires de polymères, grâce à l'ajout d'un compatibilisant spécifique à cette paire. Legros *et al.* (1997) ont publié leurs travaux sur des mélanges ternaires polybutylène téréphtalate (PBT)/ copolymère (éthylène-acétate de vinyle) (EVA)/ polyéthylène (PE). Le mélange PBT/EVA/PE (70/10/20) conduit à une morphologie typique matrice/phase dispersée. Le PBT, composant majeur, forme la matrice tandis que les phases mineures sont dispersées de façon discrète. Si maintenant ce mélange PBT/EVA/PE (70/10/20) est compatibilisé, *in-situ*, par l'introduction de 1,2% (massique) de  $\text{Bu}_2\text{SnO}$  qui catalyse une transestérification entre les groupes ester du PBT et de l'EVA, il y a formation de sous-inclusions de PE dans la phase dispersée d'EVA, comme l'illustre la figure 2.11. Cette encapsulation est le résultat d'une diminution de la tension interfaciale entre l'EVA et le PBT après compatibilisation, ce qui conduit à une augmentation significative du coefficient d'étalement  $\lambda_{\text{EVA/PBT}}$ .



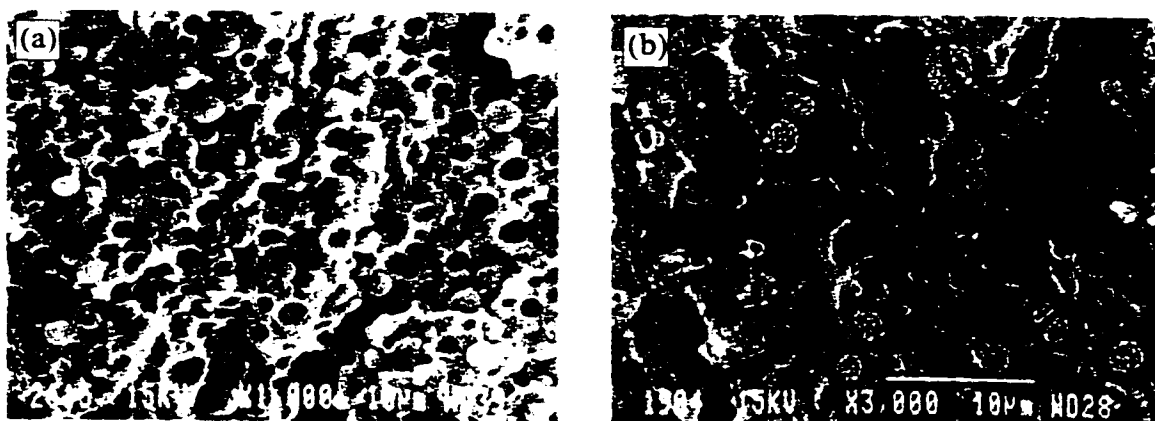


Figure 2.11: Photographies obtenues par microscopie électronique à balayage d'un mélange ternaire PBT/PE/EVA 70/10/20 (a) sans  $\text{Bu}_2\text{SnO}$ ; (b) avec 1.2% (massique) de  $\text{Bu}_2\text{SnO}$  (Legros *et al.*, 1997).

Les résultats des travaux de Guo *et al.* (1997) publiés la même année montrent qu'il est possible de créer l'effet inverse. Comme l'illustre la figure 2.12, la morphologie du système ternaire HDPE/PP/PS (HDPE étant la matrice) est changée de la structure où le PP encapsule le PS à la structure dans laquelle le PP et le PS sont dispersées séparément, par l'addition d'un copolymère bloc poly(styrène-éthylène) qui provoque la diminution de la tension interfaciale entre le PS et le HDPE. Ces travaux représentent réellement une avancée spectaculaire car une étape importante a été franchie vers le contrôle de la morphologie des systèmes multiphasés.

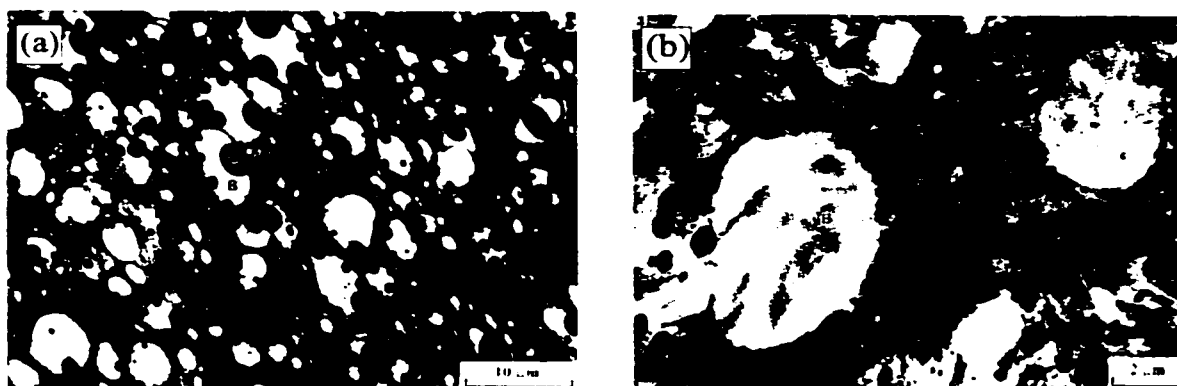


Figure 2.12: Photographies obtenues par microscopie électronique à balayage d'un mélange ternaire HDPE/PP/PS (70/20/10): (a) sans compatibilisant, et (b) contenant 2 % de copolymère dibloc S-E (Guo *et al.*, 1997<sup>4</sup>)

#### 2.4.2 Rôle de la viscosité sur l'encapsulation

D'après tout ce que nous avons vu jusqu'à présent, il est clair que tous les modèles de prédiction de la morphologie pour des systèmes ternaires ou quaternaires – en particulier l'encapsulation – sont basés sur un principe énergétique. Mais d'un autre côté, une revue de la littérature sur les systèmes binaires permet de constater que la majorité des modèles empiriques (Metelkin et Blekht, 1984; Paul et Barlow, 1980; Utracki, 1991) développés pour prédire le point d'inversion de phase – que l'on peut également traiter comme un phénomène d'encapsulation préférentielle d'une des phases dans l'autre – ont en commun le fait qu'ils ne tiennent compte généralement que du rapport de viscosité. Même si ce sujet soulève plusieurs controverses dans le milieu, les auteurs sont généralement d'accord pour dire que le point d'inversion de phase est déplacé vers des concentrations plus faibles du polymère le moins visqueux, toutes choses égales par ailleurs. Autrement dit, le polymère le plus déformable – donc le moins visqueux – a la tendance à encapsuler le moins déformable. Pourquoi une telle différence entre les systèmes binaires et les systèmes ternaires ou quaternaires? Cela semble plutôt paradoxal au premier abord car les lois physiques qui régissent la morphologie des mélanges de polymères devraient être les mêmes. Mais peut-on

vraiment faire un lien entre le phénomène d'encapsulation dans un mélange binaire et celui dans un mélange ternaire? Quelle que soit la réponse à cette question, il est judicieux de se demander si la viscosité des différentes phases dispersées peut jouer un rôle sur l'établissement des morphologies complexes telles que les gouttes composites. Peut-on empêcher la formation d'une structure cœur/peau – structure prédite au niveau purement énergétique - si la viscosité de la peau est beaucoup plus élevée que celle du cœur? Ou est ce que dans une moindre mesure, cela pourrait ralentir la formation de ces morphologies complexes, auquel cas il faudrait alors parler d'effet cinétique.

Certains auteurs ont essayé ou en partie déjà répondu à cette question. Nemirovski *et al.* (1995) ont étudié la morphologie d'un certain nombre de systèmes ternaires (thermoplastiques/thermotropique) et suggèrent que la morphologie ne dépend pas seulement des coefficients d'étalement, mais également d'effets cinétiques représentés par le rapport de viscosité des phases dispersées. Ils ont montré pour des mélanges polypropylène (PP)/polymère à cristaux liquides (LCP)/polystyrène (PS) que la morphologie pouvait être prédite lorsque les effets thermodynamiques et cinétiques agissaient de manière coopérative, c'est-à-dire que l'étalement d'une phase A sur une phase B (dans une matrice C) est favorisé par un rapport de viscosité A/B inférieur à 1. Ces auteurs soulignent qu'il faut être très prudent dans ces prédictions lorsque ces deux effets sont opposés. Ainsi, dans le cas d'un mélange PP/LCP/PC, la viscosité très élevée du PC – de l'ordre de  $10^4$  Pa.s – semble empêcher la formation d'une enveloppe de PC autour du LCP – thermodynamiquement prédite par un coefficient d'étalement du PC sur le LCP positif ( $\lambda_{PC/LCP}=0.16$ ). Ces auteurs observent plutôt deux types de particules dans ce mélange : des petites particules sphériques de LCP et des domaines irréguliers biphasés de PC/LCP, - possiblement une structure interpénétrante. Il faut cependant être prudent sur l'interprétation que l'on peut donner à ce résultat car de nombreuses approximations ont été faites au niveau du calcul des tensions interfaciales et la valeur légèrement positive du coefficient d'étalement  $\lambda_{PC/LCP}$  pourrait apporter des confusions. Les LCP sont également un domaine particulier des mélanges de polymères et la généralisation à des systèmes classiques n'est pas évidente. Dans le cas d'un mélange

PP/LCP/PS, ces auteurs reportent une évolution de la morphologie en fonction du temps de mixage. Pour un temps de mixage de 4 min, les particules de LCP ne sont que partiellement recouvertes par la phase plus visqueuse de PS (dans une matrice de PP) alors qu'à 15 min de mixage les domaines de LCP sont recouverts d'une couche complète de PS. Ici, l'encapsulation des particules de LCP par le PS est prédite - sans aucun doute possible - par un coefficient d'étalement PS sur LCP relativement élevé ( $\lambda_{PS/LCP}=2.59$ ). Ces auteurs ont vraiment observé un effet cinétique - donc fonction du temps - qu'ils attribuent à la viscosité supérieure du PS par rapport au LCP. Ce qui est important de noter est que la morphologie finale, - obtenue dans le mélangeur interne donc représentant un certain équilibre dynamique qui lui ne dépend plus du temps -, est malgré tout bien celle prédite par l'analyse du coefficient d'étalement et n'est donc pas affectée par le rapport de viscosité élevé entre le PS et le LCP.

Gupta et Srinivasan (1993) établissent également une corrélation entre les propriétés rhéologiques à l'état fondu et la morphologie de la phase dispersée pour des mélanges ternaires de copolymère tribloc styrène-éthylène-butylène (SEBS) et de polycarbonate (PC) dispersés dans une matrice de polypropylène isotactique (PP). Gupta et Srinivasan (1993) observent que le SEBS encapsule les gouttes de PC le moins visqueux pour former une structure cœur/peau alors que les phases mineures sont dispersées de façon discrète si le PC est plus visqueux que le SEBS, - résultats qui *a priori* vont dans le sens contraire de ceux obtenus par Nemirovski *et al.* (1995).

Cependant, d'autres auteurs ont étudié l'influence du rapport de viscosité entre le cœur et la peau sur la structure de la goutte composite (Hemmati *et al.*, 2001; Luzinov *et al.*, 2000) et n'ont pas observé de changement structurel de la phase dispersée. Hemmati *et al.* (2001) ont montré pour différents mélanges PP/caoutchouc/HDPE 70/15/15 (% massique) qu'une modification du rapport de viscosité de la phase dispersée - c'est-à-dire entre le caoutchouc et le HDPE - de 0.86 à 100 n'a pas d'effet sur le type de morphologie observée; dans tous les cas la phase de HDPE est encapsulée par la phase caoutchoutique, en accord avec les prédictions théoriques basées sur le coefficient d'étalement. Des travaux réalisés par Luzinov *et al.* (2000) sur

des systèmes ternaires composés de PS, SBR et de différentes polyoléfinés conduisent à la même conclusion. Changer la viscosité à l'état fondu des différentes polyoléfinés n'a pas d'influence sur le type de structure morphologique observé. La phase dispersée binaire (SBR/PO) est de type cœur/peau, dans la quelle le PO forme le cœur.

Les travaux de Cheng *et al.* (1992) sur la relation entre les propriétés mécaniques et la morphologie de systèmes ternaires - dans le cas où une des phases dispersées est indéformable mais conserve sa géométrie originale au cours de l'opération de mélange - constituent un cas limite très intéressant en ce qui concerne l'effet de la viscosité de la phase dispersée sur la morphologie des gouttes composites. Ces auteurs rapportent que les particules rigides formées d'un cœur caoutchoutique à base de copolymère butadiène-styrène et d'une peau externe à base de PMMA (MBS) - ajouté à la matrice pour améliorer les propriétés de résistance à l'impact et dont la taille est de l'ordre du dixième de la taille de la phase dispersée principale - sont localisées tout autour de la phase dispersée de polystyrène, à l'interface entre le polystyrène et la matrice de polycarbonate. L'établissement de cette morphologie qui était prédite par l'analyse des énergies de surface démontre que la viscosité élevée de la phase enveloppante ne semble pas représenter une barrière dynamique à l'obtention de la morphologie de plus faible énergie.

Depuis quelques années, l'intérêt s'est refocalisé sur cette question de l'influence de la viscosité sur la morphologie de type goutte composite. Malgré plusieurs tentatives, les interprétations données actuellement aux résultats expérimentaux restent souvent contradictoires. Est-ce un problème de rapport de viscosité entre les différentes phases ou seulement un problème de déformabilité de la peau, c'est-à-dire finalement un problème de viscosité absolue? Cette question est sans réponse. On pourrait même envisager que les effets attribués à la viscosité des phases puissent en fait cacher une toute autre dépendance. L'élasticité des phases pourrait être un sérieux candidat car d'une manière générale, la viscosité et l'élasticité varient de paire. Une étude plus approfondie semble donc nécessaire dans cette voie.

### 2.4.3 Rôle de l'élasticité sur l'encapsulation

Nous venons donc de voir que la viscosité des différentes phases pourrait jouer un rôle sur le type de structure des systèmes multiphasés. Mais qu'en est-il de l'élasticité? L'influence de l'élasticité sur la formation de la morphologie de type goutte composite n'a jamais été discutée, et ce n'est pas si surprenant que ça. En effet, c'est un des aspects les moins bien compris et les plus difficiles dans le domaine des mélanges de polymères. Quoiqu'il en soit, c'est une caractéristique très importante des polymères et pour convaincre le lecteur de l'utilité d'une telle démarche pour les systèmes multiphasés comportant au moins trois phases, nous allons rappeler brièvement certains effets associés généralement avec l'élasticité.

Dans le domaine de la mise en œuvre, il est primordial de tenir compte des déformations élastiques car elles affectent non seulement la forme des produits mais également leurs propriétés mécaniques. Les exemples les plus connus de ces phénomènes élastiques sont le gonflement en sortie d'extrudeuse, la distorsion de pièces injectées à cause de déformations élastiques non uniformes ou encore le rétrécissement des films gonflés à haute température.

Au niveau microscopique, les articles relatant les phénomènes de rupture et de déformation dans les mélanges de polymères suggèrent que la nature viscoélastique des polymères complique le modèle standard de rupture de goutte développé initialement par Taylor (1932, 1934) et Tomotika (1935) pour des fluides visqueux. En 1972, Van Oene est le premier à considérer que la gouttelette subit non seulement des forces dissipatives (ou forces visqueuses) mais est également soumise à une distribution de pression qui provient, pendant l'écoulement, des propriétés élastiques du fluide, - forces qui vont faire tendre la goutte à résister à la déformation. Pour décrire l'effet de l'élasticité - représentée par les contraintes normales - sur le phénomène de rupture pour des matrices soumises à un cisaillement de nature extensionnelle, cet auteur a introduit et développé une expression pour décrire la tension interfaciale au cours de l'écoulement en dérivant un terme proportionnel à la seconde différence des contraintes normales entre la goutte et la matrice:

$$\sigma_{dm} = \sigma_{dm}^0 + \frac{R_d}{6} (N_{2,d} - N_{2,m}) \quad (2.6)$$

où  $\sigma_{dm}$  représente la tension interfaciale dynamique d'une goutte de fluide d dans une matrice m,  $\sigma_{dm}^0$  la tension interfaciale en l'absence d'écoulement,  $R_d$  le diamètre de la goutte,  $N_{2,d}$  la seconde différence des contraintes normales de la phase dispersée et  $N_{2,m}$  la seconde différence des contraintes normales de la matrice. Ces deux dernières grandeurs sont non seulement proportionnelles à la masse moléculaire des polymères, mais elles dépendent également de la distribution des masses moléculaires ainsi que du taux de cisaillement. De cette façon, Van Oene (1972) explique avec succès les différentes morphologies qu'il observe lorsque des mélanges complémentaires (exemple: 70/30 et 30/70) de polymères viscoélastiques fondus sont extrudés dans un écoulement capillaire : la stratification ou la formation de fibres et de gouttes. En fait, l'équation 2.6 montre que lorsque la seconde différence des contraintes normales de la goutte est supérieure à celle de la matrice, l'élasticité joue dans des conditions de cisaillement comme une tension interfaciale additionnelle. À l'opposé, lorsque l'élasticité de la goutte est inférieure à celle de la matrice, la tension interfaciale est réduite dans des conditions dynamiques. Cette équation montre également que la contribution élastique de la tension interfaciale en conditions dynamiques augmente pour des systèmes de faible tension interfaciale, pour des gouttes plus grosses et pour un cisaillement plus élevé - puisque les contraintes normales sont une fonction croissante de taux de cisaillement. Ainsi, il n'observe pas de différence de morphologie entre des mélanges complémentaires si la taille des particules est inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , démontrant ainsi que l'effet élastique n'est plus dominant dans l'établissement de la morphologie. Malheureusement, cette équation pose certains problèmes, notamment à des taux de cisaillement élevés puisque l'on obtient des tensions interfaciales dynamiques qui deviennent négatives, ce qui n'a pas de sens au niveau thermodynamique. De plus, les différences des contraintes normales sont des grandeurs physiques difficiles à mesurer, voire même impossibles à mesurer pour des cisaillements élevés tels que ceux que l'on retrouve dans une extrudeuse ou un

mélangeur interne. Toutes ces difficultés expliquent un peu pourquoi ce concept de tension interfaciale dynamique ou apparente n'a pas été discuté de façon approfondie et reste de nos jours un domaine à explorer.

Pour essayer de bien comprendre quelle était l'influence de l'élasticité des phases sur la morphologie de la phase dispersée, plusieurs auteurs se sont attachés à observer directement la déformation des gouttelettes pendant le cisaillement. Elmendorp et Maalcke (1985) ont utilisé une goutte viscoélastique dispersée dans une matrice Newtonienne et *vice-versa*, dans un champ de cisaillement bien contrôlé. En accord avec les travaux de Van Oene (1972), ils ont trouvé que l'élasticité de la gouttelette tend à la stabiliser – c'est-à-dire à empêcher sa déformation et sa rupture – tandis que l'élasticité de la matrice tend au contraire à déstabiliser la gouttelette. Il apparaît cependant impossible de prédire la déformation de la goutte dans des systèmes viscoélastiques en substituant la tension interfaciale statique par la tension interfaciale apparente développé par Van Oene. Les tendances sont bonnes mais ça ne marche plus dès que l'on utilise cette équation de façon quantitative. Est-ce là une preuve que la relation développée par Van Oene n'est pas suffisamment précise?

Dans une autre approche, Ghodgaonkar and Sundararaj (1996) proposent une équation générale pour prédire la taille de la particule en écrivant la proportionnalité entre les forces qui déforment une goutte de polymère (forces de cisaillement et première différence des contraintes normales de la matrice) et les forces qui s'opposent à cette déformation (forces interfaciales et première différence des contraintes normales de la goutte):

$$d = \frac{2\sigma_{dm}}{\eta_m \dot{\gamma} - (N_{l,d} - N_{l,m})} \quad (2.7)$$

équation dans laquelle  $d$  représente le diamètre de la particule de la phase dispersée,  $\sigma_{dm}$  la tension interfaciale entre la goutte et la matrice en l'absence d'écoulement,  $N_{l,d}$  la



première différence des contraintes normales de la phase dispersée et  $N_{1,m}$  la première différence des contraintes normales de la matrice. Ces auteurs rapportent que le diamètre de la phase dispersée est prédit raisonnablement bien par cette équation pour différents systèmes. D'un autre côté, cette équation ne peut pas être utilisée si la première différence des contraintes normales de la goutte est beaucoup plus grande que celle de la matrice, car l'équation prévoit alors que le diamètre de la goutte devienne négatif. C'est sensiblement le même problème que l'on rencontre avec l'équation de Van Oene.

Dans certains cas, des effets remarquables - associés avec la déformation de la goutte pour des fluides viscoélastiques - ont été observés le long de l'axe perpendiculaire au plan de cisaillement. Levitt *et al.* (1996) ont étudié la déformation de gouttes de différents polypropylènes - possédant donc différentes propriétés viscoélastiques - cisailées dans une matrice de polystyrène entre deux disques parallèles rotatifs. Lorsque la matrice est fortement élastique, les gouttes de la phase mineure - d'un diamètre d'environ 100  $\mu\text{m}$  - s'étirent perpendiculairement au plan de cisaillement. Ils établissent une relation analytique entre l'élargissement de la goutte et la seconde différence des contraintes normales des deux phases:

$$0.3(N_{2,m} - N_{2,d}) = \frac{\sigma_{dm}}{R_2^{\max}} \quad (2.8)$$

relation dans laquelle  $R_2$  représente la demi-épaisseur mesurée sur la section perpendiculaire à l'axe d'étirement de la goutte.  $N_{2,d}$  et  $N_{2,m}$  sont respectivement les secondes différences des contraintes normales de la goutte et de la matrice,  $\sigma_{dm}$  la tension interfaciale statique. Dans une toute autre approche, plusieurs auteurs (Hobbie et Migler, 1999; Migler, 2000) observent une transition, pour des cisaillements élevés, dans laquelle les gouttes s'étirent perpendiculairement au plan de cisaillement. Migler (2000) considère le cas dans lequel le rapport de viscosité entre les deux phases est proche de 1 mais le rapport d'élasticité entre les deux phases est supérieur à 100. Il

démontre que la goutte s'étire dans la direction de cisaillement pour des cisaillements faibles et des gouttes de petites tailles, alors que pour des cisaillements forts et des gouttes plus grosses, les gouttes s'alignent perpendiculairement au plan de cisaillement. Ce dernier exemple est particulièrement intéressant car il montre que les effets dus à l'élasticité des différentes phases sont beaucoup plus prononcés pour des gouttes plus larges et des cisaillements élevés.

Il est donc clair d'après les exemples que l'on vient de voir que l'élasticité des différentes composantes joue un rôle majeur sur la morphologie des systèmes binaires. Même si c'est encore un concept qui reste à prouver, nous retiendrons que la tension interfaciale en conditions dynamiques peut être différente de la tension interfaciale mesurée en conditions statiques. Or, nous avons vu que la morphologie des systèmes multiphasés, formés au moins de trois constituants, dépend essentiellement des tensions interfaciales entre les différentes composantes. Le concept d'une tension interfaciale dynamique pourrait donc dans certains cas venir perturber les prédictions basées uniquement sur la notion de tension interfaciale statique.

## **2.5 Influence de la composition de la phase dispersée sur la structure interne de la goutte composite**

Nous allons maintenant considérer que la morphologie du mélange est de type goutte composite et descendre d'un cran au niveau du contrôle de cette morphologie. Les travaux les plus récents concernent maintenant la modification de la structure interne de la goutte composite. Luzinov *et al.* (1999) ont étudié la morphologie de systèmes ternaires polystyrène/caoutchouc styrène-butadiène/polyéthylène (PS/SBR/PE) pour une proportion constante du composant majeur (PS: 75 %) mais en changeant le rapport de composition des phases mineures. Ces auteurs ont montré que la structure de la phase dispersée changeait d'une structure formée de plusieurs sous-inclusions de PE dispersées dans un domaine plus gros de SBR – les auteurs parlent de structure multi-corps - à une morphologie cœur-peau PE/SBR (une seule sous-

inclusion de PE entourée d'une enveloppe de SBR) si l'on augmentait la proportion relative de PE par rapport au SBR (voir figure 2.13).

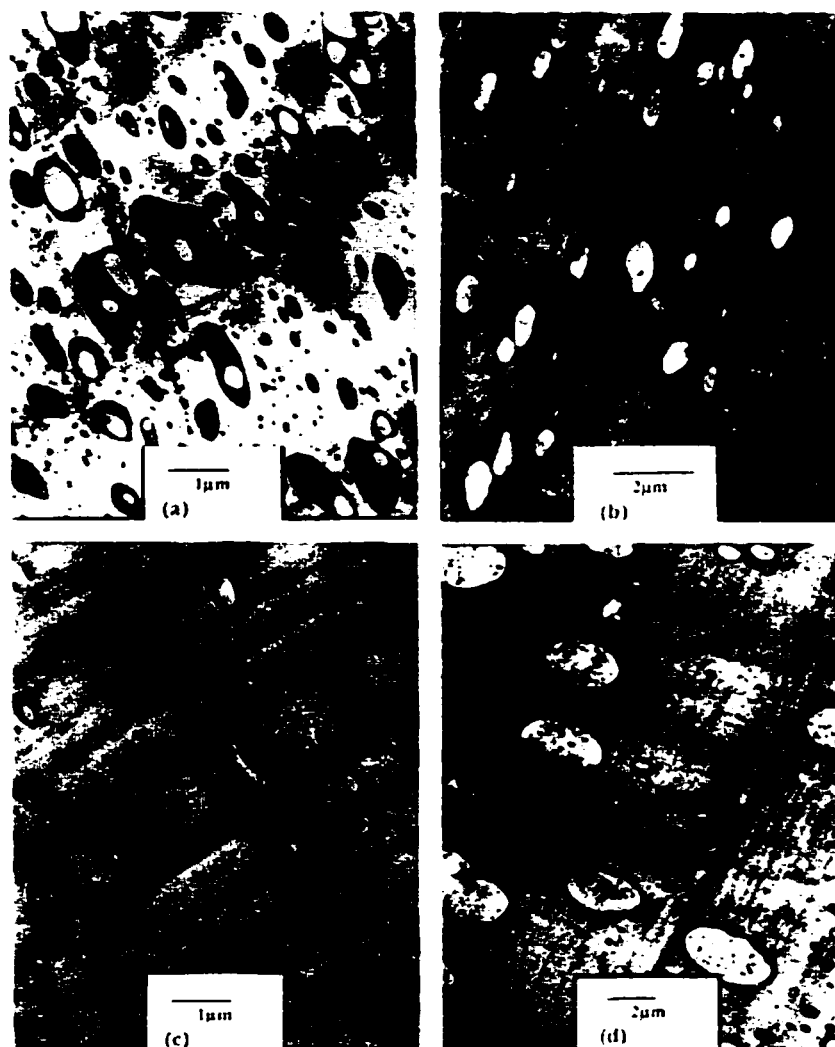


Figure 2.13: Photographies obtenues par microscopie électronique à balayage d'un mélange ternaire 75% PS/ 25% (SBR/PE) pour différentes quantités de PS (a) 15%; (b) 32%; (c) 50%; (d) 67% (Luzinov *et al.*, 1999).

Ces auteurs ont déterminé le nombre moyen de sous-inclusions de PE par domaine de SBR (coefficient K) pour chaque système. Comme le montre la figure 2.14, la valeur de K diminue lorsque la quantité de PE augmente (par rapport au SBR), pour aboutir

finallement à une seule particule de PE par domaine de SBR ( $K=1$ ) pour des concentrations en PE supérieures à 60% (massique).

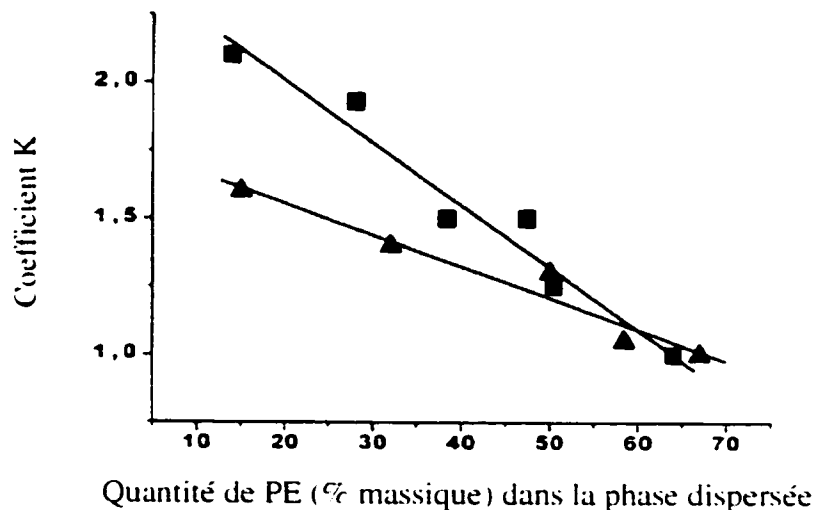


Figure 2.14: Effet de la composition de la phase dispersée sur le nombre moyen de particules de PE par domaine de SBR (coefficient  $K$ ) pour des mélanges ternaires PS/SBR/PE contenant deux types de SBR: (i) SBR-1,  $M_w=630.10^3$  g/mol (carrés noirs) et (ii) SBR-2,  $M_w=418.10^3$  g/mol (triangles noirs) (Luzinov *et al.*, 1999).

Luzinov *et al.* (1999) suggèrent que le passage d'une structure multi-corps à une structure cœur/peau soit lié au passage du point d'inversion de phase dans le système binaire SBR/PE. Cependant, pour appuyer leur théorie, ils déterminent le point d'inversion de phase pour les systèmes binaires PE/SBR à partir de modèles basés uniquement sur le rapport de viscosité, modèles qui ont déjà montré leurs lacunes.

Et que se passe-t-il maintenant si on continue de diminuer la proportion de phase qui forme la peau des gouttes composites (par rapport à la quantité de phase dispersée)? Luzinov *et al.* (1999) ne sont pas allés aussi loin mais on peut facilement imaginer que l'épaisseur de la peau va diminuer, mais jusqu'à quel point? Autrement dit, quelle est l'épaisseur limite que l'on peut atteindre tout en conservant une couche complète? A ma connaissance aucun auteur ne traite de ce sujet.

## 2.6 Facteurs influençant la taille des gouttes composites

Nous avons envisagé, au travers des différents articles, quels étaient les différents paramètres qui contrôlent ou qui pourraient contrôler la structure des phases dispersées, en particulier la morphologie de type goutte composite. Nous allons maintenant nous placer dans le cas où il y aurait formation d'une structure de type goutte composite et voir au travers de la littérature quels sont les facteurs qui peuvent affecter la taille de ces gouttes composites. L'importance de contrôler ce paramètre n'est plus à prouver en ce qui concerne les propriétés mécaniques du matériau final, en particulier la résistance à l'impact.

Au cours de leurs travaux sur les mélanges PBT/EVA/PE, Legros *et al.* (1997) ont remarqué que, malgré la forte capacité du  $\text{Bu}_2\text{SnO}$  à catalyser la formation de copolymère PBT-EVA, la taille des gouttes composites d'EVA ne changeait que très peu. Ils n'ont pas fait une étude quantitative mais cette observation est très intéressante car tous les auteurs sont généralement d'accord pour dire que la compatibilisation d'un système binaire conduit à une réduction de la taille de la phase dispersée par diminution conjuguée de la tension interfaciale et de la coalescence. Dans le cas présent, cet effet semble contre-balancé par la présence de sous-inclusions de PE, ce qui a pour effet de créer un gonflement des particules composites d'EVA. Il faut en revanche être très prudent lorsque l'on veut comparer des tailles de particules. Il y a certainement un effet de compatibilisation due à la formation du copolymère mais le passage à une structure de type goutte composite agit dans ce cas comme si la quantité de phase dispersée augmentait, d'où une augmentation potentielle de la taille des particules.

### 2.6.1 Rôle de la tension interfaciale sur la taille des gouttes composites

Conceptuellement, la formation d'une structure de type goutte composite est assez semblable à la compatibilisation des systèmes binaires – si on ne tient pas compte des phénomènes de miscibilité bien sûr – car la tension interfaciale entre la peau de la goutte composite et la matrice est toujours plus faible que celle entre le cœur de la

goutte et la matrice. Mais quel est l'effet de cette réduction de la tension interfaciale entre la phase dispersée et la matrice? Engendre-t-elle une diminution de taille de la phase dispersée comme c'est le cas pour les systèmes binaires compatibilisés? Lepers *et al.* (1997) ont montré que la réduction de la taille de la phase dispersée pour des systèmes binaires compatibilisés était en partie ou en majorité associée à une diminution de la coalescence dynamique, dépendamment du type de copolymère utilisé. Retrouve-t-on ces deux mécanismes pour des systèmes ternaires? Malheureusement il existe très peu d'articles qui traitent de la taille des particules dans le cas de systèmes multiphasés présentant une morphologie de type goutte composite.

Les travaux qui se rapprochent le plus d'un système ternaire immiscible sont ceux de Lee *et al.* (1997) sur des mélanges PS/PMMA compatibilisés par un copolymère aléatoire de styrène et de méthacrylate de méthyle (SMMA). Ils ont montré par microscopie électronique à transmission que le copolymère SMMA migre à l'interface entre le PS et le PMMA au cours du mélange à l'état fondu, et forme une enveloppe autour des particules de PMMA. Cependant, la taille de la phase dispersée augmente de façon significative au cours du traitement de recuit pour tous les systèmes étudiés. Ce résultat est très intéressant car il démontre que la peau de SMMA ne permet pas de stabiliser la morphologie contre la coalescence statique. Ainsi ces auteurs interprètent l'encapsulation par des copolymères aléatoires comme un modèle simple pour les mélanges ternaires. Nous allons maintenant utiliser une partie des résultats obtenus par Lee *et al.* (1997) mais en les présentant de façon légèrement différente. La figure 2.15 représente l'évolution de la taille de la phase dispersée en fonction de la quantité de SMMA par rapport à la phase dispersée. La quantité de phase dispersée totale est constante et égale à 70% (massique).

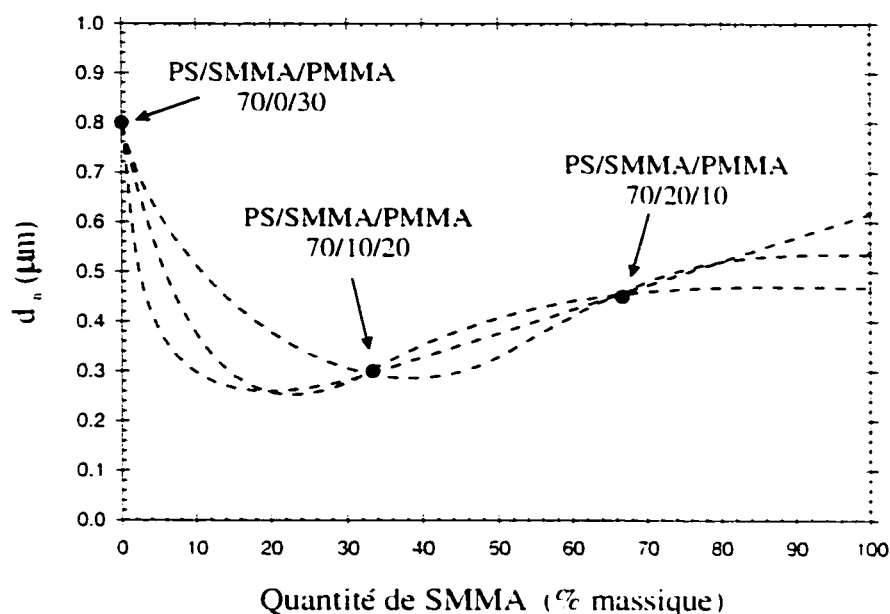


Figure 2.15: Évolution de la taille de la phase dispersée en fonction de la quantité de SMMA (% massique basé sur la quantité de phase dispersée) pour des mélanges PS/SMMA/PMMA. Les courbes en traits pointillés représentent des courbes imaginaires proposant des évolutions possibles sur tout le domaine de composition (d'après les résultats de Lee *et al.*, 1997).

La taille de la phase dispersée du mélange PS/SMMA/PMMA 70/10/20 est réduite de façon significative par rapport au mélange PS/PMMA 70/30. Comme le proposent ces auteurs, cette baisse résulte probablement de la réduction de la tension interfaciale par l'enveloppe de SMMA localisée à l'interface. Cependant, comme on le voit pour le mélange PS/SMMA/PMMA 70/20/10, l'utilisation en excès de SMMA ne diminue pas plus la taille de la phase dispersée; au contraire même puisque la taille de la phase dispersée augmente légèrement. Les auteurs ne donnent pas d'explication à ce phénomène mais on pourrait imaginer que l'augmentation de la taille des particules est liée à un changement des propriétés visqueuses de la phase dispersée. En effet, le rapport de viscosité entre la matrice et la phase dispersée évolue progressivement de 1.35 pour le mélange PS/PMMA à 0.65 pour le mélange PS/SMMA. A titre d'exemple,

j'ai fait figurer sur le graphique plusieurs courbes imaginaires qui pourraient représenter l'évolution possible de la taille des particules sur tout le domaine de composition. Regardons maintenant s'il existe des études spécifiques sur l'influence des propriétés viscoélastiques sur la taille des particules de type goutte composite.

### 2.6.2 Rôle des propriétés viscoélastiques sur la taille des gouttes composites

Dans une étude sur des mélanges PS/SBR/PO 75/17/8 (% massique) – c'est-à-dire à une composite donnée - dans lesquels la viscosité du PO était changée, Luzinov *et al.* (2000) ont montré que les tailles du cœur de PE, de la peau de SBR et des particules composites SBR/PE augmentaient lorsque la viscosité du cœur de PO augmentait. On pouvait s'attendre un peu à ce résultat car Favis et Chalifoux (1987) ont mis en évidence pour des systèmes binaires que la taille de la phase dispersée diminuait lorsque l'on diminuait le rapport de couple jusqu'à une valeur limite de 0.25. En dessous de cette valeur, ils n'ont pas observé de changement de taille des particules. Si on revient maintenant aux travaux de Luzinov *et al.* (2000), la taille des sous-inclusions de PO semble contrôlée par le rapport de viscosité ou rapport de couple entre le cœur de PO et la peau de SBR, à l'image de ce que l'on connaît déjà pour les mélanges binaires. La situation est par contre beaucoup plus complexe si on s'intéresse à la taille des gouttes composites. En effet, quel rapport de viscosité faut-il considérer? Ces auteurs proposent d'utiliser le rapport de viscosité entre la peau de SBR et la matrice de PS. Est-ce suffisant?

Dans une autre étude sur l'effet de la composition sur des mélanges PS/SBR-1/PE et PS/SBR-2/PE (voir détails dans la partie 2.5), Luzinov *et al.* (1999) ont comparé la morphologie de ces deux mélanges en regard des différentes viscosités des phases. Le rapport de couple PE/SBR-1 ( $p=0.62$ ) étant plus faible que celui du couple PE/SBR-2 ( $p=1.2$ ), et la tension interfaciale  $\sigma_{PE/SBR-1}$  étant plus faible que la tension interfaciale  $\sigma_{PE/SBR-2}$ , ces auteurs auraient dû observer une taille des sous-inclusions de PE plus petite dans le cas du mélange PS/SBR-1/PE par rapport au mélange PS/SBR-



2/PE. Ce n'est pourtant pas ce qu'ils ont observé pour toutes les compositions, comme le montre la figure 2.16.

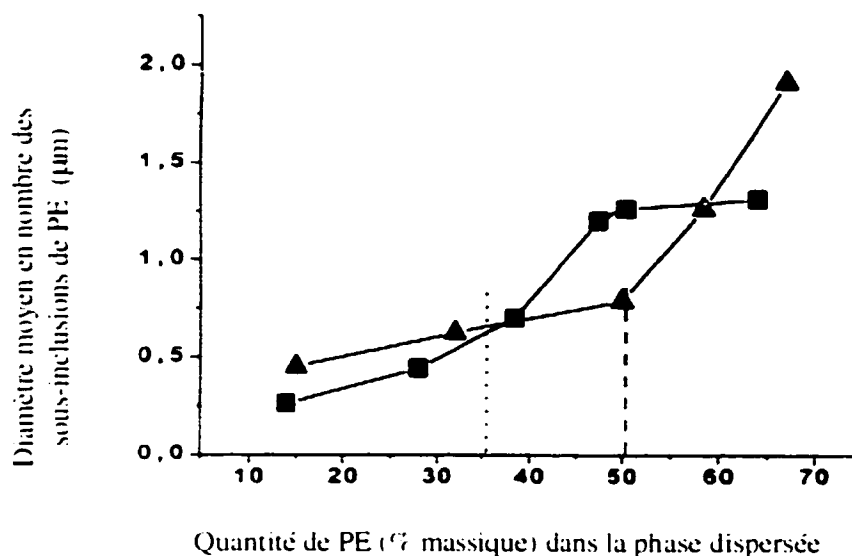


Figure 2.16: Effet de la composition de la phase dispersée sur le diamètre moyen en nombre des sous-inclusions de PE pour des mélanges ternaires PS/SBR/PE contenant deux types de SBR: (i) SBR-1,  $M_w=630.10^3$  g/mol (carrés noirs) et (ii) SBR-2,  $M_w=418.10^3$  g/mol (triangles noirs). Les lignes pointillées représentent les concentrations au point d'inversion de phase pour chaque système binaire SBR/PE (Luzinov *et al.*, 1999).

Comment expliquer ce phénomène et est-il lié à l'existence même de la morphologie de type goutte composite? Luzinov *et al.* (1999) ont suggéré que l'augmentation soudaine de la taille des sous-inclusions de PE se produit lorsque la quantité de PE dans la goutte composite PE/SBR correspond à la composition du point d'inversion de phase – déterminé à partir d'un modèle simple basé sur le rapport de viscosité – dans les mélanges binaires SBR/PE. Après le point d'inversion de phase, les particules de PE auraient tendance à coalescer, ce qui provoquerait cette brusque augmentation de taille.

Néanmoins, si on se place suffisamment loin de cette zone de transition, on retrouve les tendances dictées par les tensions interfaciales et les rapports de viscosité ou de couple.

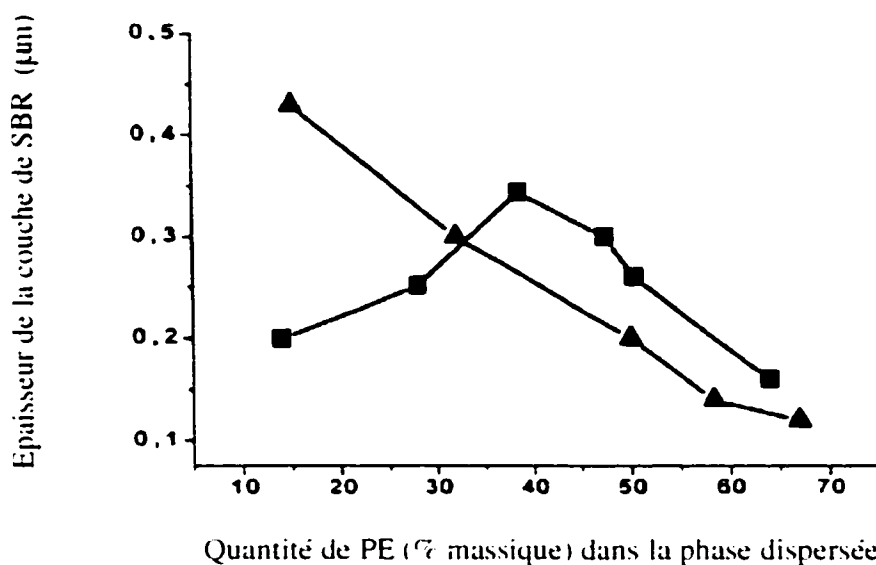


Figure 2.17: Effet de la composition de la phase dispersée sur l'épaisseur de la couche de SBR pour des mélanges ternaires PS/SBR/PE contenant deux types de SBR: (i) SBR-1,  $M_w=630.10^3$  g/mol (carrés noirs) et (ii) SBR-2,  $M_w=418.10^3$  g/mol (triangles noirs) (Luzinov *et al.*, 1999).

Les résultats obtenus sur l'évolution de l'épaisseur de la peau de SBR autour des particules de PE qui est représentée à la figure 2.17 sont encore plus surprenants. Pour le système contenant le SBR-1, l'épaisseur diminue graduellement lorsque la quantité de PE augmente, ce qui semble normal puisqu'il y a moins de SBR disponible. En revanche, la situation est plus complexe pour le système qui contient le SBR-2, puisque l'épaisseur augmente d'abord avec l'augmentation de la quantité de PE puis diminue. Malheureusement ces auteurs n'ont pas pu vraiment expliquer ce phénomène mais cela démontre malgré tout que l'épaisseur de la peau varie selon ses propriétés thermodynamiques et ses caractéristiques viscoélastiques. On peut également se poser

la question s'il est judicieux de comparer l'épaisseur de peau alors que le nombre de noyaux est différent.

Des travaux de nature assez similaire ont été menés par Hemmati *et al.* (2001) sur des systèmes ternaires polypropylène (PP)/terpolymère (éthylène-propylène-diène) (EPDM)/polyéthylène (PE) 70/15/15 (% massique). Ils ont modifié le concept introduit par Luzinov *et al.* (1999) en considérant non pas les rapports de viscosité cœur/peau et peau/matrice séparément mais en introduisant un rapport de viscosité moyen des deux phases dispersées par rapport à la matrice. La viscosité moyenne de la phase dispersée est calculée grâce à une simple loi des mélanges dans laquelle la viscosité de chaque phase dispersée est pondérée par sa fraction volumique. Ils ont trouvé que le diamètre moyen en nombre des gouttes composites EPDM/PE augmentaient de 1.3 à 2.1  $\mu\text{m}$  lorsque le rapport de couple  $T_{\text{moyen}}/T_{\text{PP}}$  augmentaient de 0.5 à 1.78. De plus, le diamètre moyen en nombre du cœur de PE augmentait de 1.0 à 1.4  $\mu\text{m}$  avec l'augmentation du rapport de couple  $T_{\text{PE}}/T_{\text{EPDM}}$  de 0.01 à 0.16. Comme le prédisaient Luzinov *et al.* (1999), augmenter le rapport de viscosité peau/matrice ( $T_{\text{EPDM}}/T_{\text{PP}}$ ) a pour effet d'augmenter la taille des gouttes composites, toutes choses égales par ailleurs. Cependant, Hemmati *et al.* (2001) montrent que la viscosité du cœur influence également la taille des particules, et que par conséquent on ne peut pas la négliger. Si l'on veut prédire la taille des gouttes composites, il est donc plus adéquat d'utiliser le rapport de la viscosité moyenne des phases dispersées sur la viscosité de la matrice ( $T_{\text{moyen}}/T_{\text{matrice}}$ ) plutôt que le rapport de viscosité peau/matrice ( $T_{\text{peau}}/T_{\text{matrice}}$ ).

La question que l'on doit se poser maintenant est de savoir si ce simple modèle basé sur une loi des mélanges est suffisant. On sait en effet d'après les études faites sur les systèmes binaires concentrés que la taille de la phase dispersée résulte d'un équilibre entre deux mécanismes qui ont un rôle antagoniste sur la taille de la phase dispersée : la rupture des gouttes, causée par les forces de cisaillement, tend à diminuer la taille de la phase dispersée alors que la coalescence des gouttes tend à l'augmenter sous l'effet des énergies de surface. Ces mécanismes sont relativement bien connus dans le cas des

systèmes binaires mais on ne peut pas en dire autant pour des systèmes plus complexes, en particulier ceux caractérisés par une morphologie de type goutte composite. Les mécanismes de coalescence pour des gouttes composites seront couverts dans la section 2.8. Sans trop entrer dans les détails pour ne pas déborder du cadre de cette thèse, j'aimerais malgré tout discuter de plusieurs articles (Stroevé et Vanarasi, 1984; Ulbrecht *et al.*, 1982) riches d'enseignements au niveau des mécanismes de rupture. Ulbrecht *et al.* (1982) ont observé et étudié la stabilité et la déformation de gouttes hétérogènes pour des émulsions eau/huile/eau – appelées communément émulsions doubles - soumises à un écoulement de type cisaillement dans un appareil de type Couette. Détail important, ils ont remarqué que les sous-inclusions d'eau à l'intérieur des gouttes d'huile se comportaient comme des sphères rigides pour le champ de cisaillement utilisé. Ces auteurs ont montré que le mode de rupture des gouttes était similaire à celui observé pour des gouttes homogènes. Les résultats de rupture obtenus pour différentes quantités de sous-inclusions sont regroupés dans la figure 2.18 et sont comparés à des gouttes homogènes.

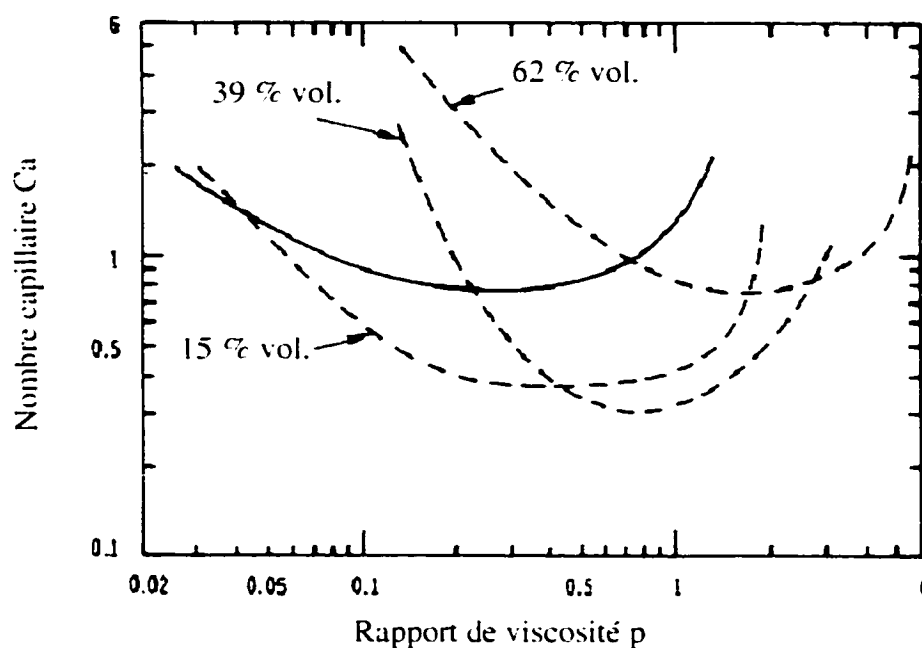


Figure 2.18: Rupture de gouttes homogènes (ligne continue) et de gouttes hétérogènes avec différentes quantités de sous-inclusions (lignes pointillées). Les pourcentages donnés pour chaque courbe correspondent à la quantité de sous-inclusions par rapport à la phase dispersée (Ulbrecht *et al.*, 1982).

Plus la quantité de sous-inclusions est réduite et plus la courbe de rupture s'approche du comportement à la rupture des gouttes homogènes (Newtonien), c'est-à-dire que la courbe est translatée vers des rapports de viscosités plus faibles. Cependant, on peut constater que ce déplacement vers la gauche s'accompagne également d'un mouvement du haut vers le bas, c'est-à-dire vers des valeurs plus faibles du paramètre de déformation. Pour expliquer ce phénomène, les auteurs avancent plusieurs hypothèses. La première de ces hypothèses est liée à la cohésion des gouttes. Plus la goutte est allongée et plus son diamètre transversal est faible, mais cette diminution est limitée à la taille des sous-inclusions car nous le rappelons, elles sont considérées comme rigides. Le second argument est un peu plus complexe et surtout difficilement

mesurable. Ils considèrent que la viscosité apparente de l'émulsion à l'intérieur de la goutte diminue, ce qui tend à déplacer les courbes de la figure 2.18 à des valeurs plus faibles du rapport de viscosité  $p$ . Le dernier argument qu'il propose est relié au fait que l'émulsion à l'intérieur des gouttes de phase dispersée soit viscoélastique.

Cette étude sur des émulsions doubles ne résout pas nécessairement tous nos problèmes mais elle démontre la complexité des phénomènes en ce qui concerne la rupture de gouttes composites. La transposition à des polymères fondus viscoélastiques est une toute autre histoire et à ma connaissance aucune étude n'a été faite dans ce sens. A titre purement informatif, on pourra consulter l'article de Fahländer et Friedrich (1999) sur les propriétés rhéologiques de mélanges de polymères présentant une morphologie de type goutte composite. Ces auteurs ont réussi à décrire le comportement rhéologique d'un mélange binaire PS/PMMA en adaptant le modèle de Palieme pour tenir compte des sous-inclusions de PMMA dans la phase dispersée de PS.

Pour terminer cette partie sur le contrôle de la morphologie goutte composite, j'aimerais soulever le problème de la présence de sous-inclusions de la phase formant la peau à l'intérieur du cœur des particules composites. Même si leur formation est encore aujourd'hui mal comprise (voir partie 2.7), elle pourrait jouer un rôle important tant sur les propriétés viscoélastiques du cœur que sur la formation de la peau et donc sur la taille des gouttes composites.

## **2.7 Les effets de ségrégation cœur/peau dans les systèmes à morphologie goutte composite**

Certains auteurs (Luzinov *et al.*, 1999) ont reporté pour des systèmes ternaires la présence de sous-inclusions de la phase formant la peau à l'intérieur du cœur des gouttes composites. Volontairement, je n'ai pas voulu en parler plus tôt car cela aurait eu pour conséquences d'augmenter le niveau de complexité des explications sans apporter réellement d'éléments nouveaux. Tout se passe dans ce cas comme si on avait

une morphologie de type goutte composite à l'intérieur même du cœur de la goutte composite principale. Doit-on tenir compte de ce phénomène? Quelles peuvent être les répercussions sur le processus de formation des gouttes composites? C'est ce que nous allons voir maintenant.

Avant de voir ce que pensent les auteurs à ce sujet pour des systèmes multiphasés contenant au moins deux phases mineures, il me semble important de rappeler brièvement ce qui a déjà été observé pour les systèmes binaires car elles pourraient avoir la même origine. Dans les systèmes binaires, le problème des sous-inclusions est fréquemment rencontré mais rarement discuté. Dans certains cas, la formation de sous-inclusions est liée au piégeage de sous-inclusions dans une phase plus visqueuse lorsque l'on fait un mélange à une composition proche celle du point d'inversion de phase (Favis et Chalifoux, 1988; Favis *et al.*, 1992), à la minimisation de l'énergie libre de surface (Van Oene, 1972) ou encore à un mélange de ces deux effets (Berger *et al.*, 1984). Je ne reviendrai pas sur les travaux de Favis *et al.* (1992), travaux qui ont été détaillés dans la partie 2.2.1 sur la formation d'une structure goutte composite par voie forcée. Je veux juste rappeler que dans ce cas, la formation des sous-inclusions est plutôt instable au niveau thermodynamique, mais qu'il est possible de stabiliser cette morphologie, soit en utilisant une phase dispersée plus visqueuse, soit en ajoutant un agent compatibilisant entre la phase dispersée et la matrice pendant la première étape de mélange (avant l'inversion de phase).

Considérons plutôt le deuxième et le troisième cas qui se rapprochent plus de notre étude puisqu'elles apparaissent de façon spontanée. Dans son étude sur l'élasticité, Van Oene (1972) a également traité le problème du développement spontané de sous-inclusions de la phase formant la matrice dans la phase dispersée. En utilisant le concept d'une tension interfaciale effective (voir équation 2.6), Van Oene suggère que tout ce passe comme si on se ramenait à un système ternaire. Il propose donc de calculer l'énergie libre de surface en conditions dynamiques, en tenant compte non seulement des effets élastiques mais également du nombre de gouttes composites

(celles qui contiennent des sous-inclusions) et du nombre de sous-inclusions à l'intérieur de ces gouttes composites:

$$E = 3 \left\{ \frac{\phi_d}{R_d} + \left[ \frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_i} \right] \phi_m^0 \right\} \sigma_{dm}^0 + \frac{1}{2} \phi_d (N_{l,d} - N_{l,m}) \quad (2.9)$$

équation dans laquelle  $\phi_d$  représente la fraction volumique de phase dispersée,  $\phi_m^0$  la fraction volumique d'inclusions de la phase formant la matrice dans la phase dispersée,  $R_d$  et  $R_i$  les rayons respectifs de la phase dispersée et des inclusions. A l'équilibre en conditions dynamiques, on devrait observer la morphologie qui correspond à la plus faible valeur d'énergie, pour autant que cette valeur soit positive. Lorsque l'élasticité de la goutte excède celle de la matrice,  $E$  est toujours positive et est donc minimum lorsqu'il n'y a pas de sous-inclusions, autrement dit  $\phi_m^0 = 0$ . Ainsi, il n'apparaît pas de sous-inclusions dans ces conditions. En revanche, lorsque l'élasticité de la matrice est supérieure à celle de la phase dispersée, la formation de sous-inclusions est rendue possible si le diamètre de la phase dispersée est plus grand qu'une valeur critique donnée par:

$$R_d > \frac{6\sigma_{dm}^0}{N_{l,m} - N_{l,d}} \quad (2.10)$$

Dans ce cas, la formation de sous-inclusions se fait uniquement pour ne pas obtenir une énergie de surface négative pendant le mixage. Les résultats expérimentaux mettent en évidence que la formation des sous-inclusions résultent des différences d'élasticité des composantes du mélange. Van Oene conclut en disant qu'il y a formation de goutte composite par la phase la moins élastique, mais pas le contraire.

Quelques années plus tard, Berger *et al.* (1984) reprennent l'argument développé par Van Oene pour expliquer la morphologie observée pour des mélanges polyéthylène téréphtalate (PET)/ polyamide-6 (PA6) 90/10 avec des PETs de différentes masses moléculaires. Dans le premier cas, la viscosité de la matrice de PET1 est beaucoup plus importante que celle de la phase dispersée de PA6 (rapport de



viscosité  $p=0.3$ ) ce qui se traduit au niveau morphologique par une taille des particules très faible, de l'ordre de  $0.2 \mu\text{m}$ . Malgré que la phase dispersée soit beaucoup moins élastique que la matrice, il n'apparaît pas de sous-inclusions de PET dans le PA6 car les effets élastiques sont négligeables, en raison de la petite taille des particules. Pour le second mélange, le rapport de viscosité est proche de 1 et la taille de la phase dispersée est plus importante. Les effets élastiques ne sont plus négligeables et l'élasticité plus élevée de la matrice conduit à la formation de sous-inclusions de PET2 dans la phase dispersée de PA6. Dans le troisième et dernier cas, le PET3 est beaucoup plus visqueux que le PA6 ( $p=3.7$ ). La taille de la phase dispersée est dans ce cas la plus élevée des trois mélanges avec un diamètre de  $5 \mu\text{m}$ . Cependant, la différence d'élasticité entre les deux phases est très faible et ces auteurs attribuent donc la formation des sous-inclusions de PET3 dans le PA6 à la forte différence de viscosité et non pas à la différence d'élasticité. Ce qu'il faut retenir ici c'est que selon la taille des particules ou la différence d'élasticité des phases, ces auteurs attribuent la présence de sous-inclusions soit à la faible élasticité de la phase dispersée (par rapport à la matrice) soit à sa forte viscosité. Il apparaît donc difficile de trancher en faveur d'un effet purement élastique ou purement visqueux. La réponse à cette question est certainement un mélange des deux! Ces travaux sont à prendre également avec certaines précautions car la différence d'élasticité entre les deux phases – en fait le signe, positif ou négatif – est évalué à partir de la différence des masses moléculaires moyennes (plus les chaînes d'une macromolécule sont longues et plus elles ont la capacité d'emmagasiner de l'énergie sous forme élastique). Malgré tout il faut accorder un certain crédit à cette étude car elle met en relief l'importance de la taille de la phase dispersée, taille qui en majeure partie dépend, pour un système binaire donné, du rapport de viscosité.

Dans les systèmes ternaires, très peu d'auteurs notent la présence de sous-inclusions de la phase qui constitue la peau dans le cœur de la goutte composite et encore moins en explique l'origine. Luzinov *et al.* (1999) ont étudié la morphologie de mélanges ternaires polystyrène/caoutchouc styrène-butadiène/polyéthylène

(PS/SBR/PE) en gardant constante la quantité de phase majeure (PS: 75% en masse) mais en changeant la proportion relative des phases mineures (voir aussi partie 2.5). Ils ont noté la présence de sous-inclusions de SBR dans la phase dispersée de PE pour des concentrations en PE proches et supérieures à la concentration au point d'inversion de phase pour le mélange binaire SBR/PE. Ainsi, ils interprètent la présence de ces particules occluses comme la réminiscence de la tendance que le PE enveloppe la phase de SBR pour une concentration de PE supérieure à celle estimée au point d'inversion de phase pour le mélange binaire PE/SBR. Cependant, la plupart du temps, aucune discussion ne vient expliquer la présence de ses sous-inclusions de la matrice dans le cœur des gouttes composites. Est-ce qu'elles ont pour origine la différence d'élasticité des phases comme certains auteurs ont voulu le démontrer pour les systèmes binaires? On peut également s'interroger sur leur importance dans la formation de la goutte composite. Est-ce qu'elles ont une influence sur les caractéristiques de la peau des gouttes composites? Autant de questions qui n'ont encore pas trouvé de réponses. Si maintenant on se réfère aux travaux de Gupta et Snirivasan (1993) sur la relation entre les propriétés mécaniques - telles que la résistance à l'impact - et la structure interne des particules cœur/peau introduites dans le mélange pour des systèmes HIPS, il existe un réel intérêt à comprendre et contrôler la morphologie de ces structures complexes. La présence de ces sous-inclusions dans le cœur de la goutte composite pourrait en effet venir perturber de façon non négligeable les propriétés mécaniques des matériaux.

## **2.8 Comment sont générées les gouttes composites?**

Après avoir expliqué au travers de la littérature quels étaient les paramètres qui contrôlent ou qui pourraient contrôler la morphologie de type goutte composite, je vais me tourner vers un aspect un peu moins fondamental et poser la question comment se forme la structure de type goutte composite? Cette question semble anodine mais finalement on ne sait pas grand chose à ce sujet! J'aurais pu traiter de ce problème dès le tout début de la revue de la littérature mais après réflexion j'ai préféré l'ajouter en

toute fin car elle est à mon sens moins importante que tous les points étudiés précédemment. Ce qui compte le plus est de savoir comment contrôler la morphologie finale du mélange. Néanmoins, tout esprit scientifique curieux s'interrogera à ce sujet.

Envisageons tout d'abord le cas le plus simple. Considérons deux gouttes de liquides immiscibles, baignant dans un autre liquide immiscible. Que se passe-t-il si on amène en contact ces deux particules ? Torza et Mason (1970) ont étudié de façon très poussée les interactions entre deux particules différentes lorsqu'elles étaient amenées en contact soit par un gradient de vitesse, soit par un champ électrique qui par induction attire les particules l'une vers l'autre, soit par un mélange de ces deux méthodes. Ils ont ainsi montré pour des liquides de faibles viscosités (de l'ordre de quelques Pa.s) que le mécanisme d'encapsulation impliquait deux processus compétitifs: la pénétration et l'étalement. La figure 2.19 regroupe plusieurs séries de photographies dans lesquelles on peut observer les différents mécanismes. Dans les séries a et b, les auteurs considèrent à juste titre que l'on a plutôt un mécanisme d'encapsulation par pénétration, alors que dans la série d l'encapsulation se fait plutôt par étalement. La série c est intéressante car on peut observer à la fois les deux mécanismes d'encapsulation.

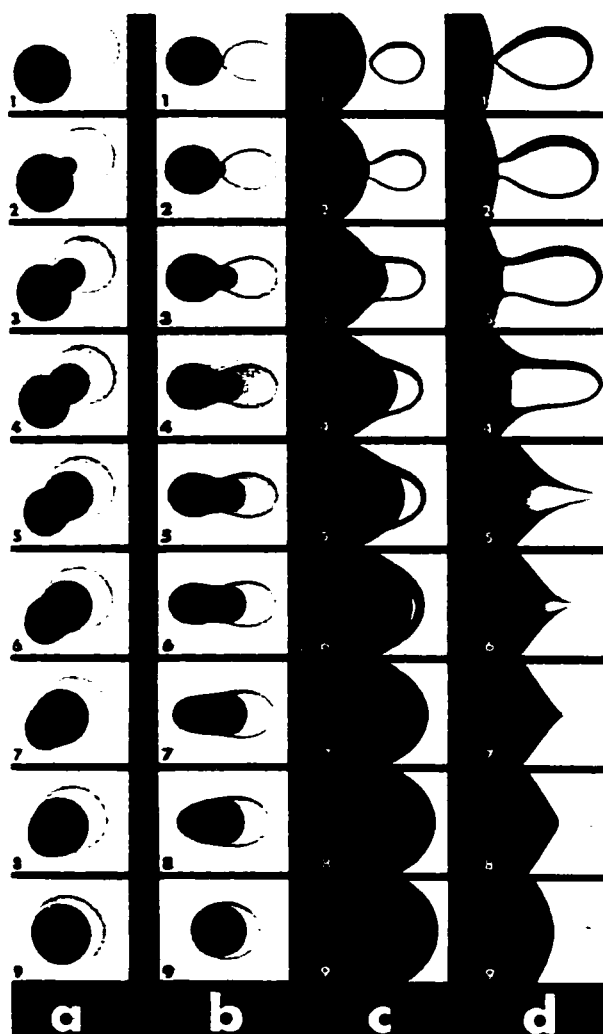


Figure 2.19: Photographies des étapes d'encapsulation pour un système formé d'une goutte d'huile de silicone et d'une goutte d'huile de type ucon toutes deux immergées dans de l'eau distillée à laquelle on a rajouté 1 % en masse de vert de malachite. Dans la série (a), l'attraction entre les particules est provoquée par un cisaillement alors que pour les séries (b), (c) et (d), elle est due à un champ électrique. Le temps total des différentes séquences est de 1 s pour les séries (a) et (b), et de 5 s pour les séries (c) et (d) (Torza et Mason, 1970).

Ces images sont vraiment remarquables mais comment peut-on transposer ce qui a été observé pour des fluides de faible viscosité – applicable à des systèmes colloïdaux - à des polymères fondus qui on le sait sont caractérisés par des viscosités élevées? Nemirovski *et al.* (1995) ont amené une réponse partielle à cette question dans leurs travaux sur l'effet du rapport de viscosité des phases dispersées sur la morphologie de type goutte composite. Ils considèrent, d'après l'évolution de la morphologie qu'ils observent, que l'encapsulation dans les mélanges de polymères est dominé par le mécanisme d'étalement et qu'il est favorisé par un faible rapport de viscosité peau/cœur (cet article a été détaillé dans la partie 2.4.2).

Que se passe-t-il maintenant pour un système concentré? En effet, à la différence du cas précédent, on peut imaginer qu'il y a dans le milieu différents types de particules. Certaines sont comme dans le cas précédent constituées d'une phase homogène mais on peut aussi imaginer qu'il y a collision – on devrait plutôt parler de coalescence - entre une goutte composite et une particule homogène de la phase constituant le cœur ou la peau, ou encore entre deux particules composites. Dans ce dernier cas, une réponse partielle est fournie dans les travaux de Lee *et al.* (1997) sur l'efficacité des copolymères statistiques comme agent compatibilisant. Dans leur étude, ces auteurs ont utilisé un mélange modèle PS/PMMA auquel est rajouté un copolymère statistique de styrène et de méthacrylate de méthyle (SMMA). Étant donné le côté aléatoire du copolymère et le fait qu'il n'empêche pas la coalescence statique de la phase dispersée au cours d'un traitement de recuit, ces auteurs interprètent l'encapsulation du PMMA par le SMMA en termes d'un simple mélange ternaire (rappelons que le PS a été choisi comme matrice). Ce qui nous intéresse dans cette étude est qu'ils ont effectivement observé la coalescence de gouttes composites SMMA/PMMA pendant le traitement de recuit sur les mélanges, comme le montre la figure 2.20.

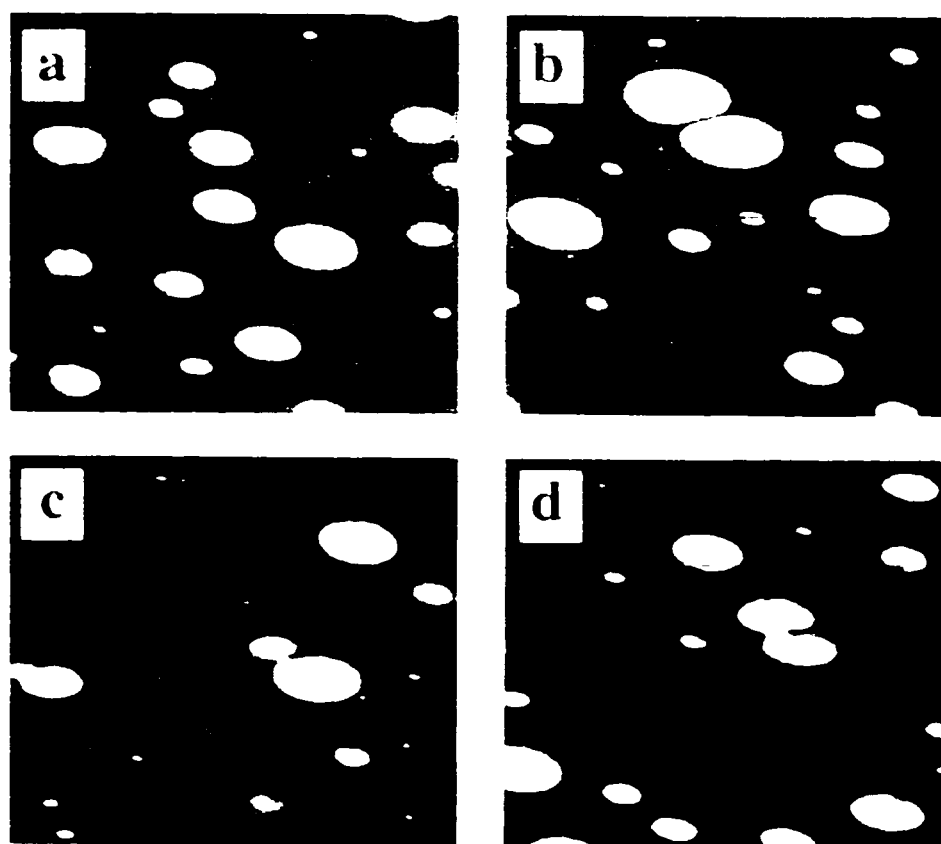


Figure 2.20: Coalescence de particules encapsulées pour un mélange PS/PMMA/SMMA 70/10/20 (% massique) recuit pendant 30 min: (a) approche et recouvrement de la couche externe de SMMA; (b) déformation des sous-inclusions de PMMA et drainage du film de la phase encapsulante; (c) rupture de la couche encapsulante de SMMA; (d) flux de matière de la phase encapsulée et coalescence des particules de PMMA (Lee *et al.*, 1997).

Même si ces images ne représentent pas une série de deux gouttes particulières, elles permettent néanmoins de montrer que le procédé se fait en deux étapes: il y a tout d'abord coalescence de la couche externe (SMMA) des gouttes composites, suivie par la coalescence du ou des noyaux de PMMA à l'intérieur de la couche de SMMA. Ils

supposent que ce dernier procédé est plus lent que le premier en raison de la viscosité élevée du SMMA par rapport à celle de la matrice de PS.

A partir de ces travaux, on peut essayer d'imaginer ce qui se passerait lors de la coalescence entre une particule composite et une particule de phase homogène, que ce soit la phase constituant le noyau ou celle de la peau. A mon avis, cela représente assez bien ce qui se passe lorsque l'on a atteint une morphologie où tout est sous forme de gouttes plus ou moins allongées. Mais que se passe-t-il au cours des premières étapes du mélange? Malheureusement il est impossible de répondre à cette question dans le cas de systèmes présentant une morphologie de type goutte composite. Cela pose donc l'éternel problème de l'œuf et de la poule : qui de la goutte composite ou des gouttes homogènes apparaissent les premières?

En ce qui concerne les systèmes binaires, plusieurs auteurs (Favis, 1990; Karger-Kocsis *et al.*, 1984; Schreiber et Olguin, 1983) ont conclu que les changements les plus significatifs de la morphologie apparaissent au cours des premières minutes de mixage, lorsque les matériaux fondent et se ramollissent. Plochocki *et al.* (1990) suggèrent qu'un mécanisme d'abrasion soit responsable des premiers stades du procédé de dispersion. Scott et Macosko (1991) ont étudié pour un système polystyrène (PS)/nylon (PA) le développement de la morphologie au cours des premiers stades de mixage dans un mélangeur interne. A partir de leurs observations faites au microscope électronique à balayage, ils proposent le mécanisme suivant. Lorsqu'une particule de phase dispersée (PA) est tirée contre la paroi chaude du mélangeur, il se forme une feuille ou un ruban de phase dispersée. Ensuite, à cause des tensions interfaciales et des forces de cisaillement, il se forme des trous qui grandissent jusqu'à ce qu'une structure en lacets se forme. Ces lacets sont alors cassés en particules de forme irrégulières pour finalement aboutir à des particules presque sphériques de PA dont la taille ne varie quasiment plus après un temps de mixage de 2.5 min. Mais que se passe-t-il maintenant si on ajoute une deuxième phase dispersée? Selon les points de fusion (phase cristalline) ou de ramollissement (phase amorphe) des différentes phases dispersées, on

pourrait avoir formation de particules sphériques d'une des phases dispersées alors que l'autre est encore sous forme de rubans. Si la formation de gouttes composites est favorable d'un point de vue thermodynamique, les phases dispersées auront une certaine affinité l'une pour l'autre et vont avoir tendance à se mélanger et à s'étaler l'une sur l'autre. Les choses se compliquent véritablement et ce ne sont là que des spéculations car personne n'a encore observé un tel mécanisme pour des systèmes contenant plusieurs phases dispersées.

Pour compléter cette revue sur la formation des gouttes composites, j'aimerais présenter rapidement les travaux Dekkers *et al.* (1990) sur la dynamique du processus de migration de l'une des phases dispersées. Ces auteurs utilisent un processus de mélange en deux étapes - afin que les deux phases dispersées soit initialement isolées - sur des systèmes ternaires comprenant du poly(butylène téréphtalate) (PBT), un modificateur d'impact (MI) ayant une structure cœur-peau avec une surface formée de poly(méthyl méthacrylate) et du polystyrène (PS) ou du polycarbonate (PC). Dans le mélange PBT/MI/PC 45/10/45 (% massique), pour lequel le PBT est tout d'abord mélangé avec le MI, ils observent la migration spontanée des particules de MI dans la phase de PC. La figure 2.21 est une photographie assez extraordinaire prise au microscope électronique à transmission qui montre deux particules de MI en train d'être littéralement extraites de la surface de PBT.



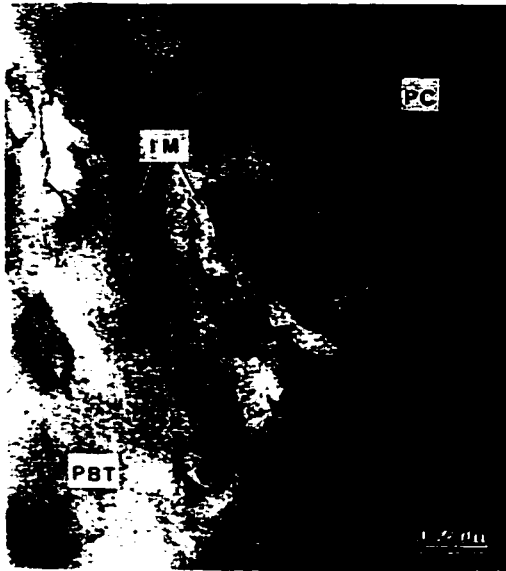


Figure 2.21 : Photographie prise au MET (section fine colorée au  $\text{RuO}_4$ ) montrant des particules de MI au moment de leur extraction de la phase dispersée de PBT (clair) (Dekkers *et al.*, 1990).

La migration et la rétention des particules de MI dans la phase de PC est engendrée par un coefficient d'étalement  $\lambda_{\text{PC/PMMA}}$  positif. Dans le cas du mélange PBT/MI/PS de même composition et dans lequel le PBT est mélangé préalablement avec le MI, la migration des particules s'interrompt à l'interface PBT/PS parce que les coefficients d'étalement  $\lambda_{\text{PS/PMMA}}$  dans du PBT et  $\lambda_{\text{PBT/PMMA}}$  dans du PS sont tous les deux négatifs. Ces travaux montrent non seulement que les forces interfaciales représentent véritablement le moteur dans la formation de la morphologie des systèmes multiphasés, mais surtout que la morphologie finale du mélange ne dépend pas du protocole de préparation des mélanges. Peut-on extrapoler ces résultats et dire que les premières étapes du mixage n'ont pas d'influence sur la morphologie finale des gouttes composites?

## **2.9 Relations entre la morphologie de type goutte composite et les propriétés mécaniques**

Jusqu'à présent nous avons traité uniquement du contrôle de la morphologie mais cet aspect n'est pas une fin en soi. Quels peuvent être les avantages au niveau des propriétés mécaniques de créer une morphologie goutte composite? Chaque phase de la goutte composite influence-t-elle les propriétés du mélange? Peut-on modifier les propriétés mécaniques en modifiant la structure interne de la goutte? C'est ce que nous allons voir dans cette partie au travers de quelques exemples.

### **2.9.1 Effets de la composition de la phase dispersée sur les propriétés mécaniques**

Dans le cas des systèmes binaires, un des facteurs qui a le plus d'influence sur les propriétés mécaniques des mélanges est la quantité de phase dispersée. Nous pouvons facilement imaginer que c'est la même chose dans le cas des systèmes ternaires mais la morphologie de type goutte composite permet de travailler sur un axe plus subtil, à savoir la proportion relative des phases mineures, tout en gardant une proportion globale de phase dispersée constante par rapport à la matrice. Cela va avoir un effet essentiellement sur la structure interne des gouttes composites.

Stehling *et al.* (1981) ont réalisé une étude très intéressante sur les relations entre la morphologie et les propriétés mécaniques de systèmes ternaires composés de particules composites de polyéthylène (PE) et de poly(éthylène-co-propylène) (PEP) dispersées dans une matrice de polypropylène (PP). Comme l'illustre la figure 2.22, ces auteurs ont ainsi montré qu'il était possible de remplacer 50% (vol.) du caoutchouc PEP par du HDPE sans perte notable de la résistance à l'impact du matériau final. De plus, l'addition de PE permet d'atténuer la diminution dans le module de flexion provoquée par le PEP et est une conséquence de la tendance du PEP à former une peau autour des sous-inclusions de HDPE.

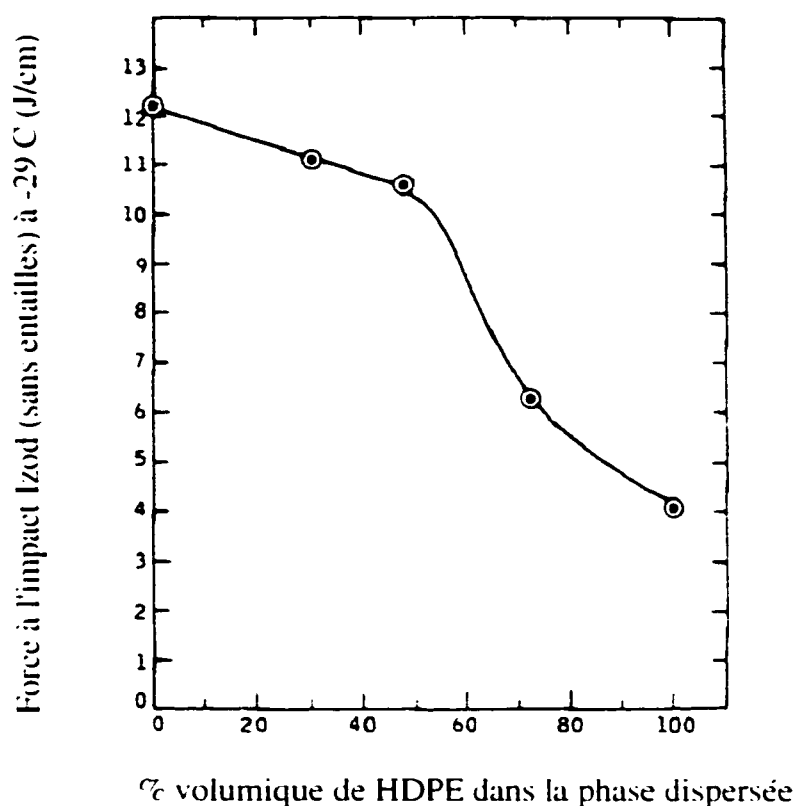


Figure 2.22: Force à l'impact de mélanges PE/PEP/HDPE avec 80% (vol.) de PP en fonction de la concentration de PEP et de HDPE (Stehling *et al.*, 1981).

Dans une autre approche, Luzinov *et al.* (1999) ont montré pour des mélanges ternaires constitués de particules de PE entourées d'une peau de SBR dispersées dans une matrice de PS (75% en masse) que les performances en traction et en résistance à l'impact sont supérieures à celles observées pour le mélange binaire 75/25 PS/PE. Comme le montre les figures 2.23 et 2.24, il y a un effet de synergisme important entre les propriétés des deux phases dispersées de PE et de SBR, en particulier pour le système avec le SBR-2 et pour une concentration de SBR de 30%.

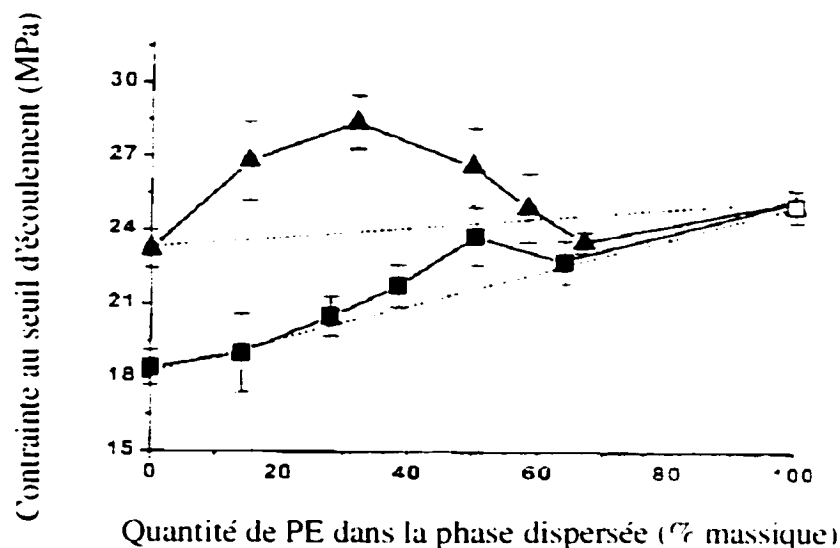


Figure 2.23: Contrainte au seuil d'écoulement en traction en fonction de la quantité de PS dans la phase dispersée pour des mélanges contenant SBR-1 (carrés noirs) et SBR-2 (triangles noirs). Les lignes pointillées correspondent aux prédictions par la loi des mélanges. Le symbole ouvert correspond à une rupture fragile (Luzinov *et al.*, 1999).

Attention cependant aux interprétations faciles de ces résultats. En effet, lorsque ces auteurs font varier la composition de la phase dispersée, ils modifient en réalité l'épaisseur de la peau de SBR. Intuitivement, il est facile de comprendre que plus l'épaisseur de SBR est importante et plus la résistance à l'impact du matériau va être élevée. Mais il faut être à mon avis très prudent dans cette analyse car changer la proportion relative des phases dispersées de PE et de SBR modifie également la taille des particules et la distance interparticulaire, ce qui a également une influence sur les propriétés de résistance à l'impact. Quoiqu'il en soit, ces travaux montrent que la formation d'une structure goutte composite permet d'améliorer certaines propriétés mécaniques et que la structure interne de la goutte joue au rôle majeur dans ce domaine.

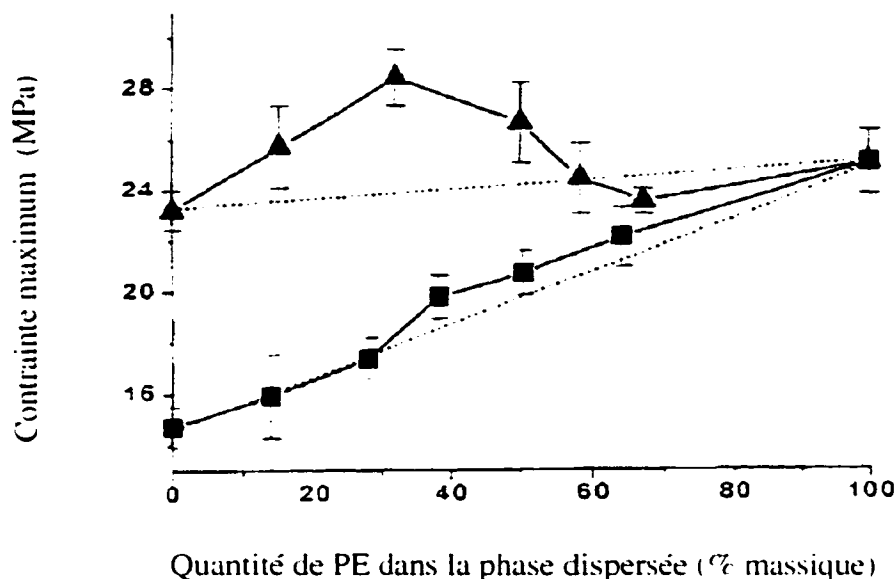


Figure 2.24: Contrainte à la rupture en traction en fonction de la quantité de PS dans la phase dispersée pour des mélanges contenant SBR-1 (carrés noirs) et SBR-2 (triangles noirs). Les lignes pointillées correspondent aux prédictions par la loi des mélanges (Luzinov *et al.*, 1999).

### 2.9.2 Effets de la rigidité du cœur des gouttes composites sur les propriétés mécaniques

Nous avons vu dans l'exemple précédent quelle pouvait être l'influence de la composition relative des phases dispersées sur certaines propriétés mécaniques du mélange. Que se passe-t-il maintenant si la composition est fixe mais que la rigidité du cœur des particules composites est modifiée?

Au niveau théorique, Ricco *et al.* (1978) ont montré que la distribution des contraintes autour de particules de caoutchouc sphériques ne devrait pratiquement pas être affectée par la présence d'inclusions rigides tant que la fraction volumique des

inclusions est inférieure à 60-70%. Est-ce que cela signifie que la rigidité du cœur des gouttes composites n'a pas d'influence sur les propriétés mécaniques?

Dans une autre étude sur des mélanges ternaires PS/SBR/PO avec une phase dispersée de type cœur/peau, Luzinov *et al.* (2000) ont mesuré l'influence de la rigidité du cœur (PO) des gouttes composites sur les propriétés mécaniques de ces mélanges. Ils ont montré que la force à l'impact diminuait lorsque le module du cœur augmentait, alors que l'effet inverse a été observé pour la contrainte maximum en traction. Par contre, l'élongation à la rupture en traction est essentiellement indépendante de la rigidité du cœur. De plus, ces auteurs ont montré que le module de stockage des mélanges PS/SBR/PO mesuré par analyse mécanique dynamique (DMA) dépend non seulement du module de la phase formant le cœur des gouttes composites (PO) mais également du module de la couche de SBR qui contrôle le transfert de contraintes entre la matrice de PS et le cœur de PO. Le problème est donc assez complexe et chaque phase qui constitue la goutte composite semble modifier le comportement mécanique du mélange.

### **2.9.3 Effets de la chimie de l'interface sur les propriétés mécaniques**

Pour terminer ce tour d'horizon assez rapide sur les différents paramètres qui peuvent affecter les propriétés des mélanges ternaires à morphologie goutte composite, j'aimerais parler du contrôle de la chimie de l'interface, et je devrais plutôt dire des interfaces. Il est généralement reconnu pour les systèmes binaires que l'ajout d'un agent compatibilisant permet d'améliorer la résistance à l'impact des mélanges. Dans le cas des systèmes ternaires à morphologie goutte composite, il existe maintenant deux interfaces: celle entre la matrice et la peau; et celle entre la peau et le cœur des particules de phase dispersée. La compatibilisation de l'une ou des deux interfaces conduit-elle à des propriétés mécaniques différentes?

Une réponse à cette question est fournie dans les travaux de Guo *et al.* (1996) sur des mélanges ternaires HDPE/PS/PMMA 70/15/15 (avec des gouttes composites PS

encapsule PMMA). Ces auteurs ont démontré que seule la chimie de l'interface entre la peau de PS et la matrice de HDPE gouverne les propriétés mécaniques du mélange. Compatibiliser l'interface HDPE/PS à l'aide d'un copolymère dibloc S-E permet d'améliorer de 40% à 50% la contrainte maximale et l'allongement à la rupture alors que la résistance à l'impact est doublée. Par contre, la compatibilisation de l'interface entre le cœur de PMMA et la peau de PS avec un copolymère dibloc S-MMA n'a pas d'influence et n'est donc pas nécessaire.

## CHAPITRE III

### SYNTHÈSE DES ARTICLES

Pour étudier la morphologie de type goutte composite, différents mélanges ternaires formés de PS et de PMMA dispersés dans une matrice de HDPE ont été préparés en utilisant un mélangeur interne. Les tensions interfaciales entre les différentes paires de polymères (HDPE/PS, PS/PMMA et HDPE/PMMA) ont été mesurées à 200°C en utilisant la méthode du fil cassant. Les coefficients d'étalement calculés à partir des valeurs des tensions interfaciales prédisent que pour des mélanges ternaires HDPE/PS/PMMA dans lesquels la matrice est le HDPE, les particules de PMMA devraient être complètement encapsulées par la phase dispersée de PS.

Afin d'étudier la cinétique de formation des gouttes composites, nous avons tout d'abord observé le développement de la morphologie du mélange HDPE/PS/PMMA 70/15/15 (% vol.%) à différents temps de mixage variant de 2 à 15 min. Le processus d'encapsulation s'établit très vite au cours du mélange, même pour un temps de mélange de 2 min. De plus, les morphologies observées pour des temps de mixage de 2 et 15 min sont très similaires, ce qui démontre que cette morphologie reste stable dans le temps.

Une analyse attentive des microphotographies des échantillons après extraction du PMMA semblaient montrer que toute la phase de PMMA était présente sous forme de sous-inclusions à l'intérieur de la phase dispersée de PS. La phase de PMMA ne semblait pas être dispersée de manière discrète. Pour confirmer ces observations, une analyse quantitative a été mise en place pour rendre compte de l'étendue de la présence du PMMA sous forme de sous-inclusions. En comparant la fraction surfacique apparente des gouttes composites après extraction du PS pour le mélange HDPE/PS/PMMA 70/15/15 (%vol.) avec la fraction surfacique mesurée pour le mélange binaire HDPE/PS 70/30 (%vol.) toujours après extraction du PS, il a été



démontré que tout le PMMA était présent sous la forme de sous-inclusions à l'intérieur de la phase dispersée de PS, et ce dès les premières minutes de mélange.

Nous avons montré pour des mélanges 80% HDPE/20% (PS+PMMA) qu'il est possible de contrôler la structure interne de la goutte composite en variant la proportion relative des phases dispersées de PS et de PMMA. La goutte composite varie d'une morphologie formée de petites sous-inclusions de PMMA dispersées dans une particule plus grosse de PS à une structure cœur de PMMA/peau de PS lorsque le rapport de composition PS/PMMA est diminué. Le passage d'un type de structure à l'autre semble associé au passage du point d'inversion de phase dans le mélange binaire PS/PMMA. En effet, même si la quantité de PMMA dans la goutte composite est supérieure à la concentration au point d'inversion de phase, les sous-inclusions de PMMA ne peuvent pas migrer à l'interface HDPE/PS à cause des forces thermodynamiques qui s'opposent à leurs déplacements.

La coalescence est un procédé crucial dans les mélanges de polymères, en particulier au niveau du contrôle de la morphologie. Ce phénomène est relativement bien connu dans le cadre des mélanges binaires mais il n'a jamais été observé directement dans le cas des mélanges ternaires dont la phase dispersée est sous forme de gouttes composites. L'observation au microscope optique d'un film issu du mélange ternaire HDPE/PS/PMMA 90/5/5 (%vol.) pendant un traitement de recuit à 200°C a permis de démontrer que le processus de coalescence observé dans les mélanges binaires a également lieu dans le cas des mélanges ternaires. Les gouttes composites PS/PMMA subissent non seulement une coalescence entre les gouttes composites, mais également entre les sous-inclusions de PMMA à l'intérieur des domaines de PS. Nous avons ainsi pu observer en conditions statiques une transition complète d'une structure formée de plusieurs sous-inclusions de PMMA dispersées dans une goutte plus large de PS à une structure cœur/peau au cours du traitement de recuit de 90 min.

Il a été également démontré que le processus de coalescence existe aussi en conditions dynamiques puisqu'il a été observé que la taille des gouttes composites

augmentait avec la quantité de phase dispersée. Et, fait marquant, le comportement de la goutte composite vis-à-vis de la coalescence est essentiellement le même que celui d'une particule de PS pur au dessus d'une épaisseur critique de peau de PS d'environ  $0,2\mu\text{m}$ .

En raison de l'importance du contrôle de la taille de la phase dispersée dans les mélanges de polymères immiscibles, nous avons concentré nos efforts sur la relation entre la taille des particules et la composition de la phase dispersée. L'étude de la taille des gouttes composites pour le mélange 80% HDPE/20% (PS+PMMA) a montré que l'augmentation de la quantité de PS conduit à une diminution marquée de la taille des gouttes composites de  $4,5\mu\text{m}$  à environ  $2\mu\text{m}$  lorsque la concentration de PS passe de 0 à 50% (par rapport à la phase dispersée). Cette diminution est reliée à deux facteurs: (i) La présence d'une couche complète de PS à l'interface HDPE/PMMA, qui, à l'image d'un agent interfacial, diminue la tension interfaciale de  $\sigma_{\text{HDPE/PMMA}}=8,6\text{ mN/m}$  à  $\sigma_{\text{HDPE/PS}}=5,1\text{ mN/m}$ . (ii) Au fur et à mesure que la quantité de PS augmente, l'épaisseur de la peau de PS augmente aussi et modifie le comportement rhéologique de la goutte composite. En fait, dépendamment de la composition de la phase dispersée, le rapport de viscosité entre la goutte composite et la matrice de HDPE varie de 4,5 (PMMA/HDPE) à 1,1 (PS/HDPE).

Cette baisse de la taille des gouttes composites est suivie par un plateau pour des concentrations de PS supérieures à 50 % (vol.). Nous avons développé une équation qui permet d'estimer l'épaisseur de PS à partir de la connaissance des compositions du mélange et de la mesure de la taille des gouttes composites. L'épaisseur qui correspond au mélange contenant 50% de PS est égale à  $0,2\mu\text{m}$ . Autrement dit, nous avons démontré que la taille des gouttes composites – résultat d'un équilibre entre les mécanismes de rupture et de coalescence – est indépendante du rapport de composition PS/PMMA dès que l'épaisseur de la peau de PS dépasse  $0,2\mu\text{m}$ . Au-dessus de cette épaisseur critique, la goutte composite se comporte d'une façon similaire à une goutte de PS pur.

Pour confirmer cet effet de l'épaisseur de PS sur la formation de la taille de la goutte composite, nous avons caractérisé les mélanges 99%HDPE/1%(PS+PMMA) (vol.) en changeant la composition de la phase dispersée. Le comportement est dans ce cas différent de celui que nous avons observé précédemment. La taille de la phase dispersée diminue de façon monotone lorsque la quantité de PS augmente de 0 à 100% et la courbe n'atteint jamais un plateau. À 84% de PS, l'épaisseur de PS a été estimée à 0,18  $\mu\text{m}$ , valeur qui est inférieure à l'épaisseur critique que l'on a obtenue pour la série de mélanges contenant 20% de phase dispersée.

Après ce travail de base sur la morphologie de type goutte composite, il était fondamental de comprendre quels étaient les facteurs qui pouvaient influencer l'encapsulation dans les mélanges de polymères avec une morphologie de type goutte composite. En ce qui concerne un effet dû à la viscosité des phases, certains auteurs (Nemirovski *et al.*, 1995) suggèrent que la morphologie des mélanges contenant au moins deux phases mineures ne dépende pas seulement des tensions interfaciales ou de l'énergie interfaciale (déterminées en conditions statiques) mais également du rapport de viscosité cœur/peau s'il est inférieur à 1. En revanche, plusieurs auteurs (Hemmati *et al.*, 2001; Luzinov *et al.*, 2000) ont montré que changer le rapport de viscosité des phases dispersées n'avait pas d'effet sur l'encapsulation. D'un autre côté, l'effet de l'élasticité n'a jamais été discuté en rapport avec la formation des gouttes composites.

Pour essayer de comprendre ces résultats plutôt contradictoires, nous avons étudié l'influence de la masse moléculaire des phases dispersées sur les effets d'encapsulation dans la goutte composite pour des mélanges ternaires HDPE/PS/PMMA. Ainsi, trois mélanges composés de différents PS et PMMA dispersées dans une matrice de HDPE ont été préparés dans un mélangeur interne. Les tensions interfaciales entre les différentes paires de polymères utilisées dans cette étude sont considérées comme constantes par rapport à la masse moléculaire.

Les résultats montrent clairement que, dépendamment des masses moléculaires du PS et du PMMA, le PS encapsule le PMMA pour le mélange 1 (L-PS/H-PMMA) et le mélange 2 (L-PS/L-PMMA) alors que le PMMA encapsule le PS pour le mélange 3 (H-PS/H-PMMA). De plus, l'étude de l'influence du temps de mixage démontre que ces trois structures existent dans un état d'équilibre dynamique durant le mélange à l'état fondu.

Les modèles habituels utilisés pour prédire les effets d'encapsulation et la formation des gouttes composites dans les mélanges ternaires - basés sur l'estimation des coefficients d'étalement déterminés à partir des tensions interfaciales statiques ou sur l'estimation de l'énergie interfaciale statique - ne peuvent sous aucune condition prédire l'encapsulation du PMMA autour du PS dans une matrice de HDPE.

Pour le mélange 2 (L-PS/L-PMMA), il est démontré clairement que le PS encapsule le PMMA malgré un rapport de viscosité PS/PMMA supérieur à 40. Ce résultat démontre clairement que le rapport de viscosité ne peut pas être choisi comme argument pour expliquer l'encapsulation du PS par le PMMA observé dans le cas du mélange 3 (H-PS/H-PMMA).

Il faut également rejeter un argument basé sur la viscosité absolue du PS de haute masse moléculaire pour expliquer la morphologie du mélange 3 (H-PS/H-PMMA) car une augmentation du temps de mixage conduit à une meilleure encapsulation du PMMA autour du PS, et non le contraire. Si la forte viscosité du H-PS avait empêché sa capacité à encapsuler le H-PMMA, alors l'effet inverse aurait été observé.

De plus, lorsque la structure peau de PMMA/cœur de PS du mélange 3 (H-PS/H-PMMA) est soumise à un traitement de recuit en conditions statiques, les particules de PS qui formaient initialement le cœur des gouttes composites migrent à l'interface HDPE/PMMA pour former maintenant la peau des gouttes composites, et ce malgré la forte viscosité du H-PMMA et la faible tension interfaciale  $\sigma_{\text{PS/PMMA}}$ . Ce renversement de la structure coeur/peau des gouttes composites durant le traitement de

recuit est une preuve quasiment irréfutable que l'énergie interfaciale prédomine par rapport aux forces visqueuses dans la formation des gouttes composites.

Étant donné que les tensions interfaciales en conditions dynamiques peuvent être très différentes des tensions interfaciales mesurées en conditions statiques, nous avons modifié l'équation de l'énergie interfaciale introduite par Guo *et al.* (1997) en incorporant l'estimation faite par Van Oene (1972) de la tension interfaciale dynamique (c'est-à-dire en tenant compte de l'élasticité des différentes phases via la première différence des contraintes normales). Ce modèle conceptuel basé sur l'énergie interfaciale dynamique prédit non seulement l'encapsulation du PMMA par le PS pour le mélange 1 (comme le prédisait le modèle d'énergie interfaciale statique) mais également l'encapsulation du PS par le PMMA pour le mélange 3. Pour le mélange 2, l'approche utilisant l'énergie interfaciale dynamique prédit l'encapsulation du PS par le PMMA ou l'encapsulation du PMMA par le PS dépendamment que les premières différences des contraintes normales sont comparées à un taux de cisaillement constant ou à une contrainte constante. L'utilisation des valeurs d'élasticité comparées à une contrainte constante permet de décrire les morphologies observées pour les trois mélanges.

Les résultats présentés ici indiquent très fortement que le phénomène d'encapsulation dans les gouttes composites est dominé par des considérations de l'énergie libre de surface et qu'il est nécessaire de tenir compte de la tension interfaciale dynamique.

Après avoir traité des facteurs qui pouvaient influencer l'encapsulation, il nous restait à traiter en profondeur de la structure cœur/peau et des effets de ségrégation dans les mélanges de polymères à morphologie goutte composite. En effet, la structure interne des gouttes composites est variable d'un mélange à l'autre. Dans certains cas, la morphologie sera de type cœur/peau dans le sens où une seule sous-inclusion d'une des

phases mineures est entourée par une peau (Hobbs *et al.*, 1998). Dans d'autres cas, il peut y avoir plusieurs sous-inclusions d'une des phases mineures dans une particule plus grosse de la seconde phase mineure et l'expression structure multi-cœur est alors utilisée (Luzinov *et al.*, 1999). Parfois, certains auteurs rapportent la présence de sous-inclusions de la phase formant la peau dans le cœur de la goutte composite (Luzinov *et al.*, 1999). Cependant, la présence de ces sous-inclusions est rarement discutée dans la littérature scientifique. L'objectif de ce troisième article est donc de comprendre et de contrôler la structure interne des gouttes composites au cours du mélange à l'état fondu. Nous allons pour cela étudier l'influence de la viscosité du cœur de PMMA sur le processus de formation de la peau des gouttes composites.

Dans le cas des systèmes binaires, la formation des sous-inclusions est reliée soit à des effets visqueux (Favis et Chalifoux, 1988; Favis *et al.*, 1992), soit à des effets élastiques (Van oene, 1972) ou encore à un mélange de ces deux effets (Berger *et al.*, 1984).

Dans le cas des systèmes ternaires avec une morphologie de type goutte composite, Luzinov *et al.* (1999) interprètent la présence des sous-inclusions de la phase formant la peau des gouttes composites à l'intérieur du cœur des gouttes composites comme un phénomène de réminiscence lié à la tendance de la phase formant le cœur à envelopper l'autre phase mineure à des compositions du cœur supérieures au point d'inversion de phase.

Changer la masse moléculaire du PMMA n'a d'influence ni sur l'encapsulation - le PS encapsule toujours le PMMA - ni sur l'étendue de la formation des gouttes composites puisque nous avons démontré quantitativement que 100% du PMMA est présent sous forme de sous-inclusions dans le PS pour les deux systèmes étudiés. En revanche, changer les propriétés viscoélastiques du cœur des gouttes composites influence de façon dramatique la structure interne des gouttes composites. Le système avec le L-PMMA forme une morphologie cœur/peau à une composition de PMMA plus faible que le système contenant le H-PMMA. L'étude de la région de co-continuité pour

les deux systèmes binaires PS/L-PMMA et PS/H-PMMA n'a pas permis de relier le déplacement de la formation d'une structure cœur/peau que nous avons observé avec un déplacement potentiel de la région d'inversion de phase qui, bien que plus étroite dans le cas du système PS/L-PMMA, ne semble pas différente de celle du système PS/H-PMMA.

Un autre changement caractéristique a également été rapporté au niveau des effets de ségrégation PS/PMMA à l'intérieur de la goutte composite. Dans le cas du système HDPE/PS/H-PMMA, le cœur de PMMA contient une quantité importante de sous-inclusions de PS alors que l'utilisation du système HDPE/PS/L-PMMA conduit à une ségrégation presque parfaite entre le cœur de PMMA et la peau de PS. Nous avons interprété ce phénomène à la forte viscosité du H-PMMA qui empêcherait la migration des particules occluses de PS vers la peau de PS.

Pour le système HDPE/PS/L-PMMA, la courbe représentant la taille des particules composites en fonction de l'épaisseur de la peau de PS est caractérisée par une diminution rapide de la taille des particules de 3 à 1.6  $\mu\text{m}$  lorsque la concentration en PS dans la phase dispersée passe de 0 à 14%, suivie par une légère augmentation pour des concentrations de PS plus élevées puis par un plateau pour des concentrations de PS supérieures à environ 70%. La chute initiale de la taille des particules est reliée à un effet émulsifiant lorsque le PS vient se placer à l'interface HDPE/PMMA car il y a alors une diminution de la tension interfaciale entre la goutte composite et la matrice. Puis, au fur et à mesure que le PMMA de faible viscosité est remplacé à l'interface par le PS plus visqueux, il y a une augmentation du rapport de viscosité entre la goutte composite et la matrice de HDPE, ce qui tend à augmenter la taille de la phase dispersée. La nature opposée de ces deux facteurs sur la taille des gouttes composites permet de séparer les effets de la tension interfaciale et du rapport de viscosité. La taille minimum des particules à 14% de PS semble indiquer qu'une couche complète de PS est formée à cette concentration.

Pour vérifier ce dernier point, une étude microscopique directe du processus de formation de la peau de PS a démontré que, dans les conditions d'une parfaite ségrégation, le début de la formation d'une couche complète de PS correspond relativement bien avec le minimum observé sur la courbe taille des particules *versus* épaisseur de la peau de PS. De plus, l'épaisseur estimée de PS est égale à environ deux fois le rayon de giration du PS ( $2R_g \cong 30$  nm). Ainsi, la peau la plus fine possible dans un tel système possède une épaisseur moléculaire. Par contre, le système avec le PMMA de haute masse moléculaire est caractérisé par un début de formation d'une couche complète qui est déplacé à une concentration plus élevée en PS, à cause de la mauvaise ségrégation cœur-peau.

En contrebalançant les effets du rapport de viscosité et des tensions interfaciales, il est possible de générer pour le système avec le PMMA de faibles masses moléculaires une morphologie de type cœur-peau parfaitement ségrégée avec un contrôle de l'épaisseur de la peau de PS variant de 40 à 300 nm, et ce avec très peu de changement de taille des particules composites.



## **CHAPITRE IV**

### **CONTROL OF THE SUBINCLUSION MICROSTRUCTURE IN HDPE/PS/PMMA TERNARY BLENDS**

Le but de ce premier article est d'étudier sous différents aspects la structure de type goutte composite dans les mélanges de polymères immiscibles. Différents mélanges ternaires composés de HDPE, de PS et de PMMA seront préparés en une seule étape grâce à un mélangeur interne. Lorsque le HDPE est le composant majeur, l'analyse des coefficients d'étalement prédit que la morphologie sera formée par une phase dispersée de PS et des sous-inclusions de PMMA à l'intérieur de la phase dispersée de PS. Les échantillons seront examinés au microscope électronique à balayage après extraction d'une ou des deux phases dispersées et feront l'objet d'une analyse quantitative. Ceci nous permettra en premier lieu de valider les modèles de prédiction existant et d'examiner la rapidité, la stabilité et l'étendue de la formation des sous-inclusions en conditions dynamiques de mélange. Nous examinerons également quels sont les facteurs qui peuvent influencer la structure interne et la taille de la goutte composite. Le phénomène de coalescence sera également étudié en détail à la fois en conditions statiques et en conditions dynamiques.

Cet article est paru dans le journal : *Macromolecules*, 33, 6998-7008 (2000)

## **Control of the Subinclusion Microstructure in HDPE/PS/PMMA Ternary Blends**

**Joël Reignier and Basil D. Favis**

CRASP, Dept. of Chemical Eng., Ecole Polytechnique, Montreal, QC H3C 3A7  
Canada

### **Abstract**

Various ternary blends of HDPE, PS and PMMA were prepared in one step using a Brabender mixer. When HDPE is the major component, as in this case, the morphology consists of a HDPE matrix, a PS dispersed phase and PMMA subinclusions within the dispersed PS, as predicted by the spreading coefficients. SEM observation and quantitative characterization were used to show that this complex morphology occurs within the first minutes of mixing and remains stable thereafter. Furthermore, it is shown quantitatively that all the PMMA is present in subinclusion form. It is possible to manipulate the dispersed phase internal structure from small PMMA subinclusions dispersed in a larger PS particle to a PS/PMMA core-shell structure upon decreasing the PS/PMMA composition ratio. Coalescence of composite droplets was also investigated. Upon annealing, these systems clearly experience a dual coalescence process: composite droplet/composite droplet coalescence; and coalescence between dispersed subinclusion particles. Although some particle size increase is observed, the main effect of static coalescence is the transition from dispersed subinclusions to a core-shell structure at long times. It is shown that dynamic coalescence is controlled by the thickness of the shell layer. Morphological changes of the composite droplet size were also measured and explained in terms of interfacial tension and viscosity reductions. It is demonstrated that the composite droplet size is controlled by the outer shell thickness.

#### 4.1 Introduction

In the past twenty years, research into polymer blends has increased significantly since it is a route to obtain new high performance organic materials without synthesizing totally new polymers. Generally, these systems are composed of two immiscible polymers with or without a compatibilizer. They display a classical matrix/dispersed phase morphology which depends on the composition and the viscoelastic and thermodynamic properties of the individual components. Recently, there has been interest in multiphase polymer blends which exhibit another morphology, the composite droplet morphology. This term is used to describe a droplet in droplet type blend morphology (the term subinclusion is also used). Since the mechanical properties of multiphase blends are influenced for the most part by their phase morphologies and the interfacial chemistry, the understanding and control of the phase microstructure of composite droplet multiphase blends is very important.

The well-known high impact polystyrene (HIPS) possesses a salami-type microstructure which is generated during polymerization and is related to styrene/butadiene miscibility [1,2]. The formation of subinclusion morphologies via melt mixing, however, has not been studied extensively and for a number of years was reported as a curious observation. In some cases, subinclusion formation was related to the minimization of surface free energy [3,4] or to the entrapment of subinclusions in a more viscous phase near the phase inversion region [5].

The most recent work has been concerned with the formation and control of these structures in immiscible as-polymerised systems using melt processing equipment. Favis *et al.* [6] showed that a composite droplet structure could be generated for a 50/50 % incompatible binary blend of polypropylene (PP) and polycarbonate (PC) after melt blending near the phase inversion region, as well as at lower PC concentration (volume fraction=0.25) by selectively imposing phase inversion and controlling the time of mixing. That system consisted of a PP matrix and

PP subinclusions within the more viscous PC dispersed phase. For the PP/PC system, increasing the viscosity of the dispersed phase (PC) was found to improve the retention of subinclusions with mixing time. In the case of a polyamide (PA) / polyethylene (PE) copolymer system (surlyn), an interfacial reaction between subinclusions and the dispersed phase resulted in a complete stabilization and high retention of the subinclusions, even for a relatively low dispersed phase viscosity and long mixing times.

Several authors have reported on the spontaneous development of the composite droplet morphology. Based on interfacial energy differences between the blend components, Torza and Mason [7] predicted a composite droplet morphology for two immiscible liquid drops suspended in a third immiscible liquid. Hobbs *et al.* [8] rewrote the Harkin's equation for a system in which two dissimilar polymers are dispersed within a third by substituting the appropriate interfacial tensions for the surface tensions values:

$$\lambda_{31} = \sigma_{12} - \sigma_{32} - \sigma_{13} \quad (4.1)$$

where  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{32}$  and  $\sigma_{13}$  are the interfacial tensions for each component pair, and  $\lambda_{31}$  is defined as the spreading coefficient for component 3 (shell) to encapsulate component 1 (core). The index 2 refers to the matrix.  $\lambda_{31}$  must be positive for component 1 to be encapsulated by component 3. If  $\lambda_{31}$  and  $\lambda_{13}$  are negative, phases 1 and 3 will tend to be dispersed separately in the matrix of 2. Furthermore, in the particular case where  $\lambda_{21}$  is also negative, a partial engulfing morphology could occur. These different cases are represented in Figure 4.1.

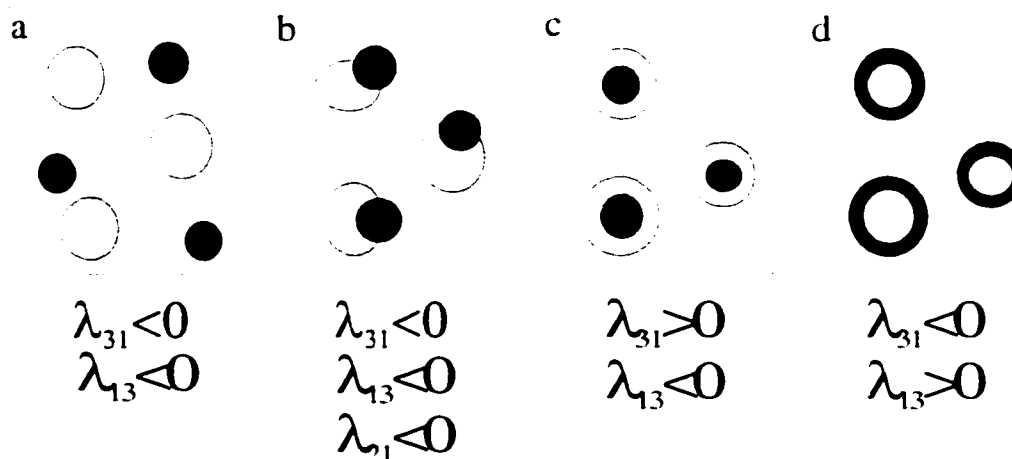


Figure 4.1: Schematic description of the different possible morphologies in a 1/2/3 ternary blend (black=phase 1; white=phase 2; grey=phase 3) (a) separately dispersed; (b) partial engulfing; (c) complete engulfing of phase 1 by phase 3; (d) complete engulfing of phase 3 by phase 1.

In fact, this equation conveys, for a three component system, the tendency for the particle which forms the highest interfacial tension with the matrix to enter within the other dispersed phase. They characterized the morphologies for a number of three- and four-component blends composed of various combinations of polystyrene (PS), bisphenol-A polycarbonate (PC), poly(butylene terephthalate) (PBT), poly(methyl methacrylate) (PMMA) and poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN), thus possessing significantly different levels of interfacial interaction. The various morphologies which were formed and in particular the encapsulation effect, were in good agreement with those predicted from an analysis of spreading coefficients. Guo *et al.* [9] extended the spreading coefficient approach to take into account the overall surface free energy by including the interfacial area of each component. They report for different HDPE/PP/PS and HDPE/PMMA/PS immiscible polymer systems that the interfacial tension plays the major role in establishing the phase structure, whereas a less significant (but still important) role is played by the surface area of the dispersed phases, as determined by the composition. Although the above studies successfully

demonstrated the usefulness of the spreading coefficient concept or surface free energy for understanding the formation of composite droplets, they do not discuss any strategies for selectively controlling which material forms the subinclusion phase.

Important studies were made concerning the controlled change of the phase structures of multiphase polymer blends from a classical matrix/dispersed phase system into a composite droplet system, or vice-versa. Legros *et al.* [10] reported on a morphological study of poly(butylene-terephthalate) (PBT)/ polyethylene (PE)/ ethylene vinyl acetate (EVA) ternary blends. This ternary system demonstrated very little subinclusion behavior. However, after addition of a transesterification precursor ( $\text{Bu}_2\text{SnO}$ ) which is a selective interfacial modifier for PBT/EVA, the blend forms a composite droplet morphology. The formation of PBT/EVA copolymer, synthesized in-situ, results in an EVA boundary layer between the incompatible PBT matrix and PE dispersed phase. This encapsulation is the result of a decrease in the EVA/PBT interfacial tension after compatibilization, leading to a much more positive EVA/PBT spreading coefficient. Guo *et al.* [9] showed the reverse effect and demonstrated that the phase structure of a HDPE/PP/PS ternary system (with HDPE as the matrix component) changed from a encapsulation type PP/PS to a separate droplet type by the addition to the blend system of a small amount of an interfacial modifier poly(styrene-*b*-ethylene) (S-E) block copolymer, i.e. by the reduction in PS/HDPE interfacial tension.

Even though the equilibrium morphology of composite droplets should in principle be determined by interfacial forces of thermodynamic origin, in practice this equilibrium morphology may not be achieved due to kinetic effects resulting from the high viscosities of polymers. Recent works have shown that both thermodynamic effects, expressed by means of spreading coefficient (or surface free energy), and kinetic effects, driven by the viscosities of the components, were found to affect the dispersed phase structure. Gupta and Srinivasan [11] studied ternary blends of isotactic polypropylene (PP), styrene-ethylene-butylene terpolymer (SEBS), and polycarbonate

(PC) and correlated the melt rheological properties with the morphology of the dispersed phases. They found that the SEBS forms two types of morphologies depending on the blend composition and shear rate: simple droplets and a boundary layer at the surface of the PC droplets (with PP as the matrix). Nemirovski *et al.*[12] studied the phase morphology of a number of three-component systems. They show for a polypropylene (PP)/liquid crystalline polymer (LCP)/polystyrene (PS) blend that morphologies could be predicted when both thermodynamic and kinetic effects act cooperatively i.e. spreading in ternary polymer blends should be enhanced by a low engulfing-to-engulfed phase viscosity ratio. They underline that careful attention should be paid when the effects are strongly opposing. In the case of a polypropylene (PP)/liquid crystalline polymer (LCP)/polycarbonate (PC) blend, in that same study, the very high viscosity of PC overcomes the weak thermodynamic driving force ( $\lambda_{PC/LCP}=0.16$ ) for encapsulation of LCP by PC. Thus, the kinetic effect, driven by the dispersed phase viscosity, can hinder the development of the expected structure, leading in practice to a sort of two phase irregular PC/LCP domain and possibly an interpenetrating structure.

The purpose of this work is to examine the rapidity, stability and extent of sub-inclusion formation under dynamic mixing conditions. Factors influencing the internal structure as well as the size of the composite droplet will also be addressed. Both static and dynamic coalescence of these systems will be considered.

## 4.2 Experimental Procedure

### 4.2.1 Materials

Commercial HDPE, PS and PMMA were examined in this study. The high density polyethylene was 4352 N and the polystyrene was 615 APR, both obtained from Dow. The poly(methyl-methacrylate) pellets were IRD-2 obtained from Rohm & Haas. A small amount (0.2 weight %) Irganox B225 antioxidant from Ciba-Geigy was

added to the mixture to reduce the thermal oxidation of polyethylene. Some of the characteristics of the resins are summarized in Table 4.1.

**Table 4.1: Material characteristics**

	<b>Mw<sup>a</sup></b> <b>× 10<sup>-3</sup></b> <b>g/mol</b>	<b>Mn<sup>a</sup></b> <b>× 10<sup>-3</sup></b> <b>g/mol</b>	<b>Melt</b> <b>Index<sup>b</sup></b> <b>g/10min</b>	<b>Density<sup>b</sup></b> <b>g/cm<sup>3</sup> at</b>		<b>η*×10<sup>-3</sup></b> <b>at 53s<sup>-1</sup></b> <b>(Pa.s)</b>	<b>G'×10<sup>-4</sup></b> <b>at 53s<sup>-1</sup></b> <b>(Pa)</b>	<b>η<sub>0</sub></b> <b>×10<sup>-3</sup></b> <b>(Pa.s)</b>
				<b>20°C</b>	<b>200°C</b>			
<b>HDPE</b>	79	24	4	0.962	0.754	0.95	2.4	2.1
<b>PS</b>	289.8	140.9	15	1.04	0.969	1.05	4.6	9.7
<b>PMMA</b>	76.5	46.8	5.5	1.19	1.0 <sup>c</sup>	4.3	20.5	35.8

<sup>a</sup> measured by GPC.

<sup>b</sup> obtained from suppliers.

<sup>c</sup> at 230°C.

#### 4.2.2 Rheological Analysis

Rheological characterization of the different homopolymers with 0.2 weight % antioxidant was carried out using a Rheometric Scientific constant stress rheometer (SR 5000) for PMMA and a Bohlin constant stress rheometer (CSM) for HDPE and PS. The experiments were performed in parallel-plate geometry with a gap of about 1.4 mm under a nitrogen atmosphere at a temperature of 200°C. An oscillation mode at 0.1 Hz frequency was used to control the stability of the raw materials at 200°C. A stress sweep was performed to define the region of linear viscoelasticity. We used the dynamic mode for high shear rates and the constant stress mode for low shear rates. They were used to determine the viscosity ratio of the blends used in this study. The zero shear viscosity obtained for the pure homopolymer was determined using a Carreau-Yasuda model. At low shear rates, the loss angle  $\delta$  was sufficiently near 90° to consider the polymers as nonviscoelastic Newtonian fluids. It should be noticed that the



PMMA samples were dried 48 hours under vacuum at about 70°C to avoid bubble formation during the test. The rheological properties of the polymers are shown in Figure 4.2 and Table 4.1.

#### **4.2.3 Breaking Thread Measurement**

This well-known technique for the measurement of interfacial tension is based on the observation of capillary instability development. It consists of inserting a thread of one polymer between two films of the second polymer. Films were pressed from pre-blend resins between two metal plates on a Carver laboratory press at 200°C. Fibers were obtained by drawing premixed pellets on a hot plate. The fiber diameters range from 10 to 80  $\mu\text{m}$ . Threads were annealed for 24 h at a temperature slightly above the glass transition temperature to permit stress relaxation. This sandwich is then enclosed between two glass slides in a Mettler hot stage model FP 82-HT connected to a FP central processor. The observation of the samples was carried out on a Nikon transmission optical microscope. The sample is then brought to the desired temperature while care is taken that no pressure is exerted on the sample to avoid undesired deformation of the thread. Once the thread and the matrix have totally melted and relaxed, distortions start to grow and the change in amplitude is observed with time. To make these measurements, digitized images from the microscope were captured with a computer equipped by a Coreco Oculus image analysis system driven by Visilog 4.1.3 image analysis software. This software is able to record the time of the experiment while grabbing images. Measurements of the amplitudes and of the wavelengths were done by the software. Usually, two or three distortions were monitored per thread. Between five and ten threads were monitored for each binary system. The typical error in the interfacial tension observed was  $\pm 10\%$ . Details concerning the theoretical procedure for the measurements are reported elsewhere [13,14].

#### 4.2.4 Blend Preparation

Melt mixing was carried out in a 30 mL Brabender mixing chamber at 100 rpm. At this speed, the maximum shear rate in the mixing chamber is close to  $53 \text{ s}^{-1}$ . Pellets of the components and antioxidant were dry mixed before blending in the mixer. The mass of material charged into the mixer was chosen so that a constant volume of  $20 \text{ cm}^3$  was achieved for each sample, based on the density at  $200^\circ\text{C}$ . By definition, a time of mixing corresponds to the time between the start of feeding of the pellets into the mixer and the stopping of the roller blades. After mixing for the required time, the mixer drive was stopped and the front plate was removed, samples were cut from the mass and dropped directly into a bath of cold water, in order to freeze in the morphology. The time required to feed the entire charge into the mixer varied from 18 to 25s. It should be noted that all concentrations are reported as volume fraction.

#### 4.2.5 Solvent Extraction

Selective solvent extractions of PS and PMMA in cyclohexane and acetic acid respectively were performed at room temperature during one week for the PS/PMMA blends over the whole composition range, in order to determine the point of phase inversion. Weight loss measurements were carried out to calculate the extent of continuity of PS (the same equation was used for PMMA) using the simple equation:

$$\% \text{ continuity} = \frac{(\text{Weight PS}_{\text{init}} - \text{Weight PS}_{\text{final}})}{\text{Weight PS}_{\text{init}}} \times 100 \quad (4.2)$$

The maximum error is estimated at  $\pm 3$  per-cent continuity units.

## **4.2.6 Morphological Analysis**

### **4.2.6.1 Optical Microscopy**

The polymer films used for the static coalescence study were prepared using the melt blended material pressed between two metal plates on a Carver laboratory press at 200°C for 5 min. Optical observations of these polymer films were made using a Nikon transmission light microscope and photomicrographs were taken with a Nikon F601M camera. These experiments were carried out at high temperature (200°C) using a Mettler FP-82HT hot stage controlled with a Mettler FP-90 Central Processor. The polymer film thickness was typically in the order of one hundred micrometers.

### **4.2.6.2 Electron Microscopy**

The specimens were microtomed under liquid nitrogen to create a plane face using a microtome (Leica - Jung RM 2065) equipped with a glass knife. The samples were also subjected to the appropriate chemical treatment during 48 hours to selectively dissolve one of the minor phases. Cyclohexane and acetic acid were used to extract PS and PMMA respectively at room temperature. After coating the desired surface with a gold-palladium alloy for 14 min in pulse mode, morphological observations were carried out with a Jeol JSM 840 scanning electron microscope operated at a voltage of 10 or 15 kV.

### **4.2.6.3 Image Analysis**

A semiautomatic method of image analysis consisting of a digitizing table and an in-house software was used to quantify the dispersed phase morphology. More than five fields of view and 900 diameters are considered for a given sample. The number average diameter ( $d_n$ ), the volume average diameter ( $d_v$ ), and the surface fraction of the dispersed phase were obtained in this way. Since the microtome does not necessarily cut the dispersed phase spheres at the widest point, a correction was applied in order to

obtain the true diameter and also to account for polydispersity effects [15]. The typical error for the measurement of  $d_v$  and  $d_n$  is about  $\pm 10\%$ .

### 4.3 Results and Discussion

#### 4.3.1 Viscosity Ratios, Interfacial Tensions and Spreading Coefficients

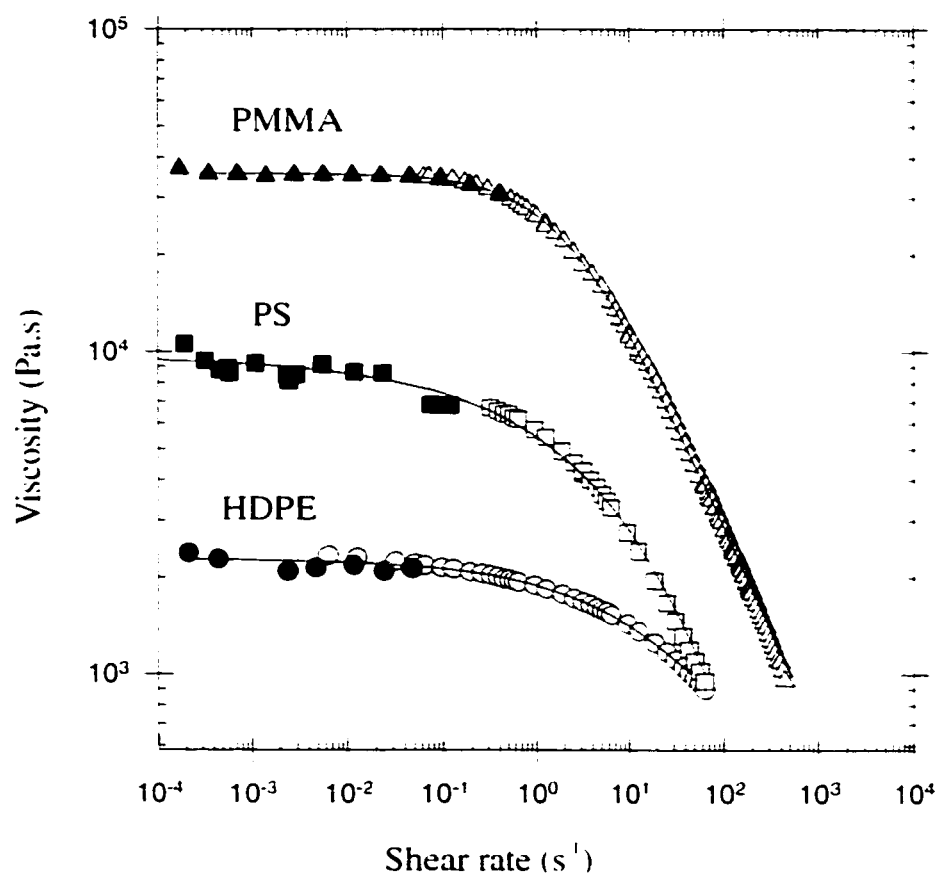


Figure 4.2: Viscosity as a function of the shear rate ( $s^{-1}$ ) or frequency ( $rad.s^{-1}$ ) at  $200^{\circ}C$  for HDPE, PS and PMMA.

Figure 4.2 shows the viscosity as a function of shear rate for the raw materials used. The viscosity of PS is higher than that of HDPE in the low shear rate region. At

high shear rates and in particular in the region of shear rate corresponding to the estimated maximum shear rate during blending ( $53 \text{ s}^{-1}$ ), this effect is minimized with a PS/HDPE viscosity ratio of about 1.1. The PMMA is much more viscous than the other components for the whole range of shear rates. A high PMMA/HDPE viscosity ratio of 4.5 and a low PS/PMMA viscosity ratio of about 0.24 are observed in the region of estimated shear rate during blending.

The interfacial tension data listed in Table 4.2 were measured by the breaking thread method at  $200^\circ\text{C}$ . The spreading coefficients were calculated from these interfacial tensions and are listed in Table 4.3. The spreading coefficient for the PS/PMMA pair is positive whereas the spreading coefficients for the PMMA/PS and HDPE/PS pairs are both negative. As has been discussed in the Introduction, this indicates that for ternary blends of HDPE/PS/PMMA with HDPE as the matrix phase, PMMA particles should be completely engulfed by the PS dispersed phase.

**Table 4.2: Interfacial tension for the immiscible binary systems obtained by the breaking thread method at  $200^\circ\text{C}$ .**

Interface (thread/matrix)	$\sigma \text{ (mN/m)}$
PS/HDPE	5.1
PMMA/PS	2.4
PMMA/HDPE	8.6

**Table 4.3: Spreading coefficients**

Polymer pairs	$\lambda \text{ (mN/m)}$
PS/PMMA	1.1
PMMA/PS	-5.9
HDPE/PS	-11.3

To confirm this assumption, the morphology of a HDPE/PS/PMMA 70/15/15 ternary blend at 2 minutes of mixing was investigated. The removal of the PS encapsulating phase by etching with cyclohexane is clearly apparent in Figure 4.3, parts a and c whereas the removal of the PMMA subinclusions by etching with acetic acid is observed in Figure 4.3, parts b and d. As might be expected, the morphology consists of a HDPE matrix, a nearly spherical PS encapsulating dispersed phase and PMMA subinclusions within the PS dispersed phase.

#### 4.3.2 Rapidity of Subinclusion Formation

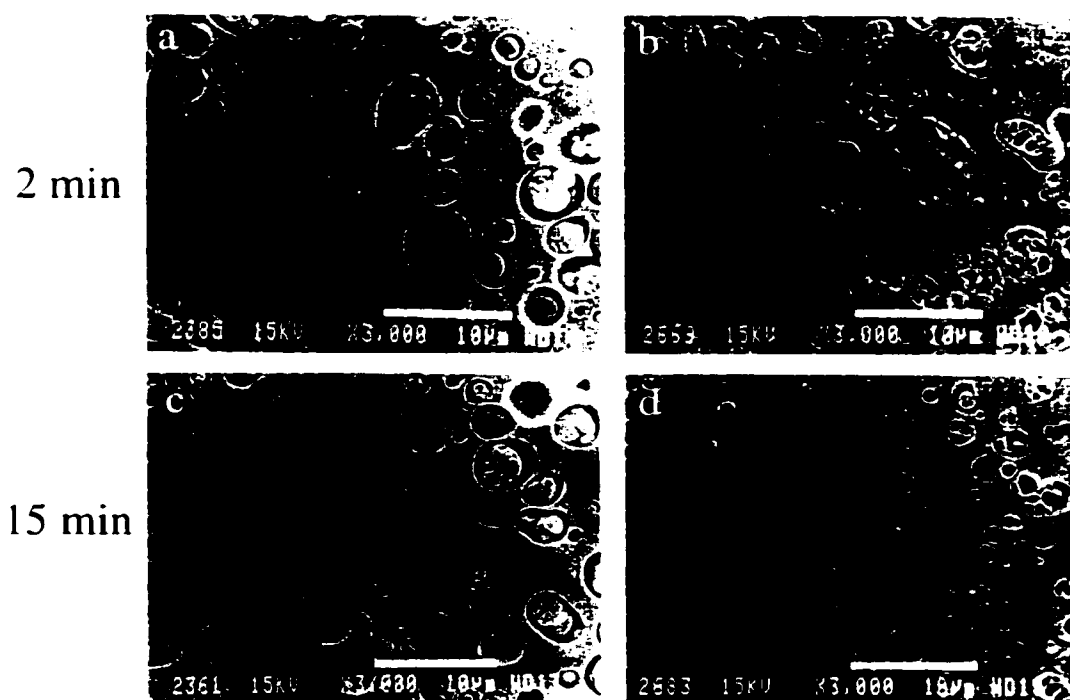


Figure 4.3: Dependence of the composite dispersed phase morphology on time of mixing. SEM photomicrographs of HDPE/PS/PMMA 70/15/15 ternary blend after extraction of the PS phase (left column) and the PMMA subinclusions (right column). The white bar denotes 10  $\mu\text{m}$ .

The morphology development of a HDPE/PS/PMMA (70/15/15) blend mixed in an internal batch mixer as a function of the mixing time was investigated. The morphologies observed after 2 and 15 minutes of mixing are reported in Figure 4.3. First, the SEM photomicrographs in Figure 4.3, parts a and b clearly indicate for this HDPE/PS/PMMA system, that the composite droplet morphology is obtained quite rapidly even when the time of mixing was only 2 min. We also observed a subinclusion morphology for a time of mixing of only 1 min but the samples were not homogeneous enough to be properly analyzed. It was pointed out earlier by Nemirovski *et al.* [12] that spreading in ternary polymer blends could also be enhanced by a low engulfing-to-engulfed phase viscosity ratio. Thus, if HDPE is chosen as the matrix, the low viscosity of the PS dispersed phase versus that of the PMMA (PS/PMMA viscosity ratio of about 0.24) would tend to favor the encapsulation of the PMMA by the PS phase rather the opposite. In this case, the kinetic effects due to the dispersed phase viscosity ratio act in the same direction as the thermodynamic considerations expressed by means of a positive  $\lambda_{PS/PMMA}$  spreading coefficient. Secondly, if we compare the SEM photomicrographs at a mixing time of 2 and 15 minutes, the morphologies are very similar to each other. This is an indication that the time of mixing procedure does not affect the size or shape of the dispersed phase structure.

Quantitative information is given in Figure 4.4, where the apparent size of the PS dispersed phase in the HDPE/PS/PMMA 70/15/15 ternary blend is plotted as a function of the mixing time. Increasing the mixing time from 2 to 15 minutes has little effect on the size of the composite dispersed phase considering that the typical error for the measurement of  $d_v$  is about  $\pm 10\%$ . These results demonstrate not only the rapidity of the composite droplet morphology formation, but also the stability of this complex morphology. For comparison purposes, the results of the dependence of phase size on the time of mixing for a HDPE/PS 85/15 binary blend are also plotted in Figure 4.4.

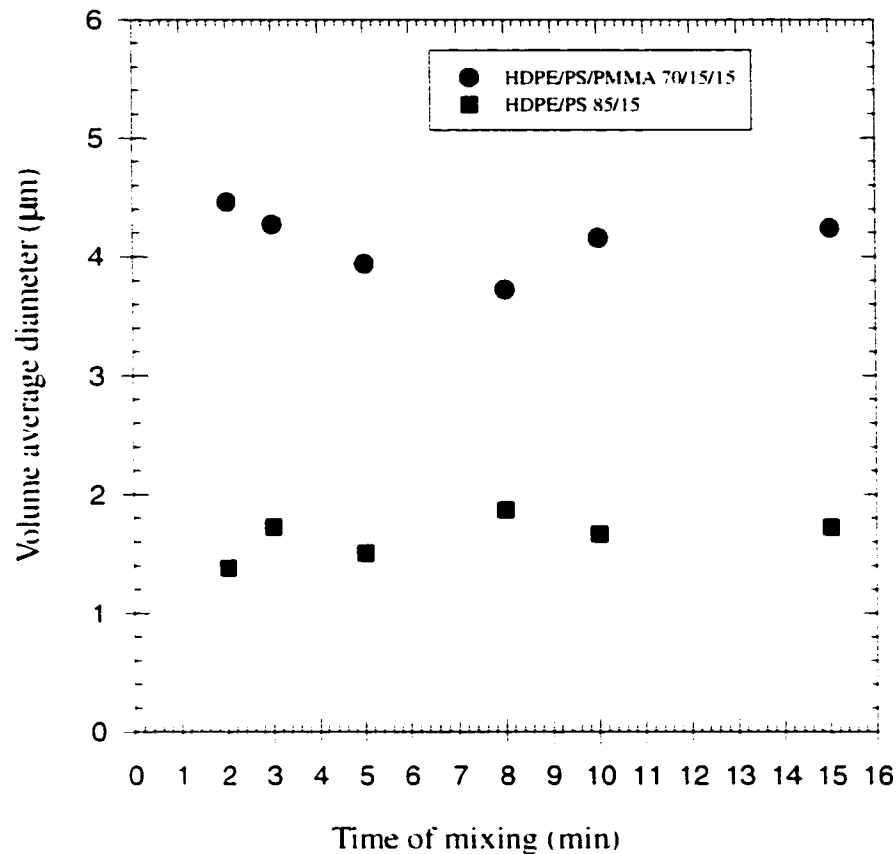


Figure 4.4: Dispersed phase diameter as a function of mixing time for HDPE/PS/PMMA 70/15/15 and HDPE/PS 85/15.

The constancy of the volume average diameter from 2 min to 15 min of mixing is also observed in that case. These data are consistent with observations made by several authors reporting on the operation of internal mixers [16-18]. It was shown for immiscible blends, that the most significant particle size deformation and disintegration processes took place within the first two minutes of mixing and that very little reduction in the size of the dispersed phase was observed thereafter. Macosko *et al.*[19] studied the evolution of the average diameter of PMMA/PS blends both with and without symmetric poly(S-b-MMA) diblock copolymers as a function of the mixing residence time; 3 and 8 min of mixing respectively (at a maximum shear rate of about



50s<sup>-1</sup>) was required to reach the final particle size. The present work is the first quantitative time of mixing study for a ternary blend which forms subinclusion morphologies. However, such results were not observed by Nemirovski *et al.* [12] for a polypropylene (PP)/liquid crystalline polymer (LCP)/ polystyrene (PS) 76.5/13.5/10 (wt. %) ternary blend in their qualitative study on subinclusion morphology. They showed an evolution in the dispersed phase morphology with the time of mixing: At 4 min of mixing, they observed LCP particles with a low coverage of PS. At 6 min of mixing, LCP domains were engulfed by a PS shell that was drawn from a larger PS region, while other LCP particles were in the process of being coated by the spreading PS layer. Finally, this led to the complete engulfing of LCP domains by the PS after 15 min of mixing. It should be noted that in their work, the viscosity of the PS layer is greater than the viscosity of the LCP by a factor 3. This represents an opposing kinetic effect to the development of subinclusions. Even though it is not enough strong to hinder formation of the composite droplet morphology, the kinetic effect is sufficiently strong to delay the encapsulation phenomena.

#### **4.3.3 Extent of Subinclusion Formation**

One of the main questions to be answered concerning composite droplet formation is to determine to what extent or degree the PS finds its way to the interface between the HDPE and the PMMA in the melt mixing process. From a careful visual analysis of Figures 4.3, parts b and d (PMMA etching), it appears that all the PMMA phase is present as subinclusions within the PS dispersed phase and none exists as a discrete dispersed phase. In order to confirm this visual assessment, calculation of the PMMA volume percent effectively present as subinclusions is performed via measurements of the PS apparent surface fraction, assuming that the measured surface fraction is equal to the volume surface fraction. If PMMA subinclusions exists within the PS dispersed phase, the PS surface fraction measured after cyclohexane etching should increase since both the dispersed PS and PMMA subinclusions are extracted out. The PMMA volume percent present as a discrete dispersed phase in a

HDPE/PS/PMMA 70/15/15 ternary blend can then be defined as the PS surface percentage measured in the HDPE/PS 70/30 binary blend minus the PS «apparent» surface percentage obtained in the HDPE/PS/PMMA 70/15/15 ternary blend. The values are compared for an equal total amount of dispersed phase. Thus, a difference of 0% in the measured PS surface corresponds to the case where the 15% PMMA of the HDPE/PS/PMMA 70/15/15 blend is completely within the PS dispersed phase i.e. 100% of PMMA is present as subinclusions in the PS dispersed phase. At the opposite end, a difference of 15% in the apparent PS surface area represents the case where 0% PMMA is present as subinclusions i.e. PS and PMMA are dispersed as discrete particles. This calculation assumes that the PS/PMMA interface contains no microvoids which could distort the measurements of the PS apparent surface fraction. This assumption has been confirmed by microscopic observations.

The results obtained for a 70/15/15 HDPE/PS/PMMA ternary system are reported in Figure 4.5 as a function of the mixing time. The average error in the calculation of PMMA volume percent effectively present as subinclusions is estimated at about  $\pm 10\%$ . The constancy of this function around 100% indicates clearly that for this composition, all the PMMA is present as subinclusions within the PS dispersed phase even when the time of mixing is only 2 min. Furthermore, the quantity of subinclusions remains stable thereafter, showing that PMMA subinclusions result from a stable process.

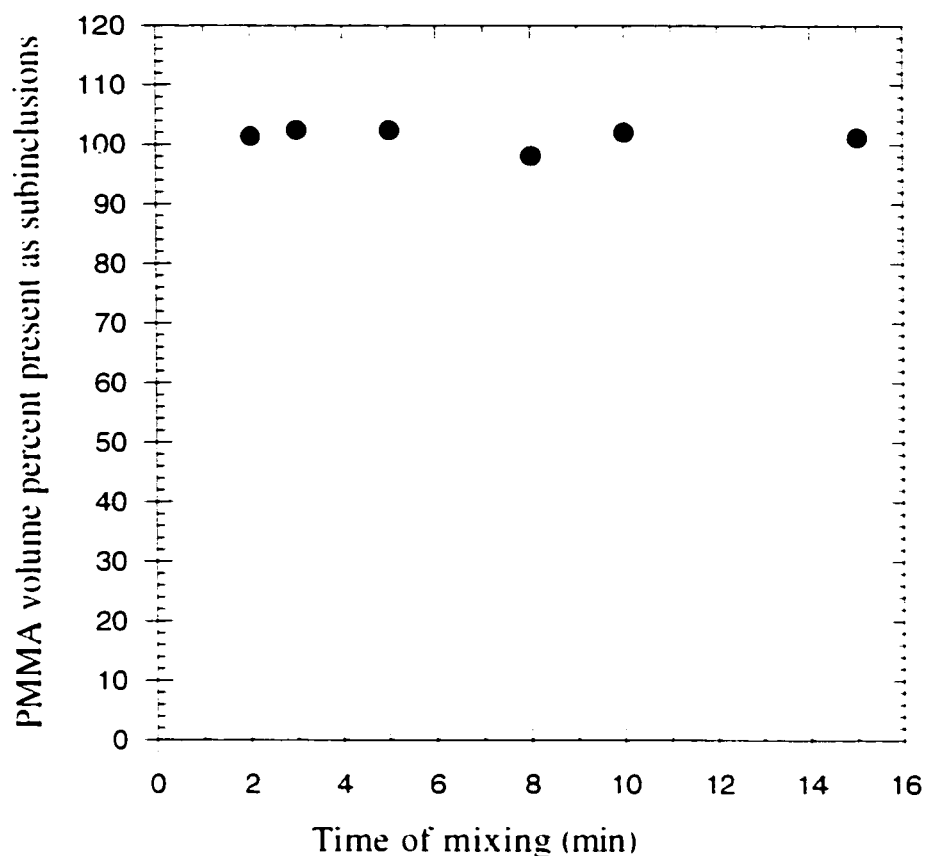


Figure 4.5: Volume percent PMMA effectively present as subinclusions within the PS dispersed phase as a function of the mixing time for the HDPE/PS/PMMA 70/15/15 ternary blend.

Measurements were made for HDPE/PS/PMMA ternary blends with a constant content of the major component (HDPE: 80 vol.%) but with various PS/PMMA composition ratios. The time of mixing is kept constant at 8 min and is sufficiently long to attain a quasi-equilibrium or steady state morphology (see Figure 4.4 as a demonstration). Figure 4.6 plots the PMMA volume percent effectively present as subinclusions in the composite dispersed phase as a function of the PS content in the dispersed phase. Taking into account the average error in the calculation of this volume percent, it can be said that effectively all the PMMA is present as subinclusions within the PS dispersed phase over the entire PS/PMMA composition range.

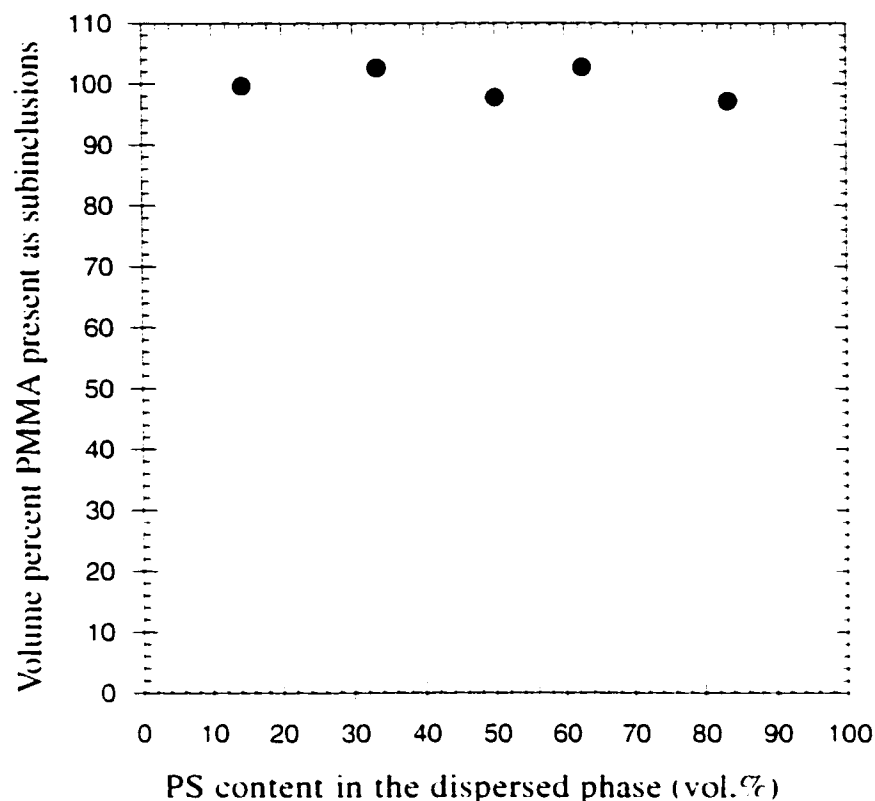


Figure 4.6: Volume percent PMMA effectively present as subinclusions within the PS dispersed phase as a function of the PS content in the dispersed phase for the 80(HDPE)/20(PS+PMMA).

Conceptually, the formation of the subinclusion morphology is a similar process to the interfacial modification of immiscible binary blends. A calculation of the surface energy reduction associated with the composite droplet structure (*versus* separate dispersed phases) can be compared to the interfacial energy reduction associated with the compatibilization of different binary systems [20-22]. This is estimated using the surface area of dispersed phase and the interfacial tension before and after each process. These results indicate a similar value in the order of a  $1000 \text{ J/m}^3$ . Recently, Cigana and Favis [23] have demonstrated that all the modifier goes to the interface in an PS/EPR blend. The results of this study appear to support that conclusion. The

question of surface energy reduction will be discussed in more detail in a following study.

#### 4.3.4 Manipulation of the Dispersed Phase Internal Structure

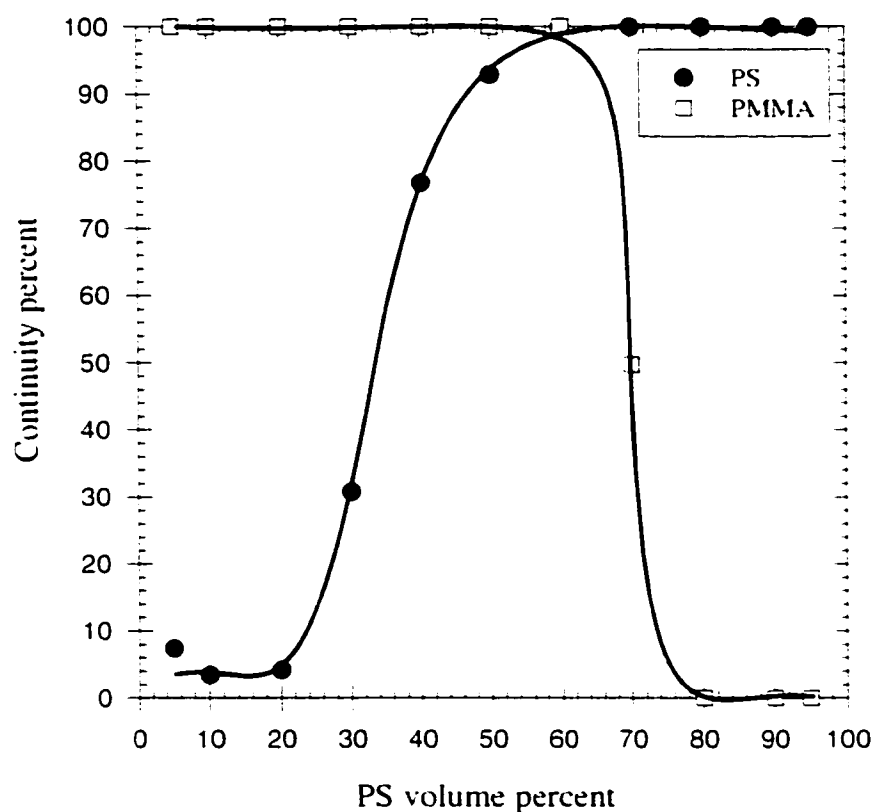


Figure 4.7: Degree of phase continuity vs composition for the PS/PMMA blend.

Recent studies have shown that the ultimate mechanical properties of multiphase polymer blends of more than two phases are greatly influenced by their phase morphologies [24,25]. One of the main parameters controlling the composite droplet microstructure is the composition. In this section, a constant content of the major component (HDPE; 80 vol.%) is maintained and the volume ratio of the two minor constitutive components (PS/PMMA) is changed extensively. In order to understand the phase size/composition relationship for PS and PMMA, binary blends

were prepared. Selective solvent extraction of the PS and PMMA phases allows for the identification of the region of phase inversion (see Figure 4.7). The region of phase inversion occurs at about 60% PS.

Figure 4.8 illustrates the systematic evolution of the internal microstructure of the dispersed phase with decreasing PS/PMMA ratio (from left to right). One can observe that whatever the PMMA content, it systematically forms a subinclusion structure in the PS phase, as expected by calculation of the spreading coefficients.

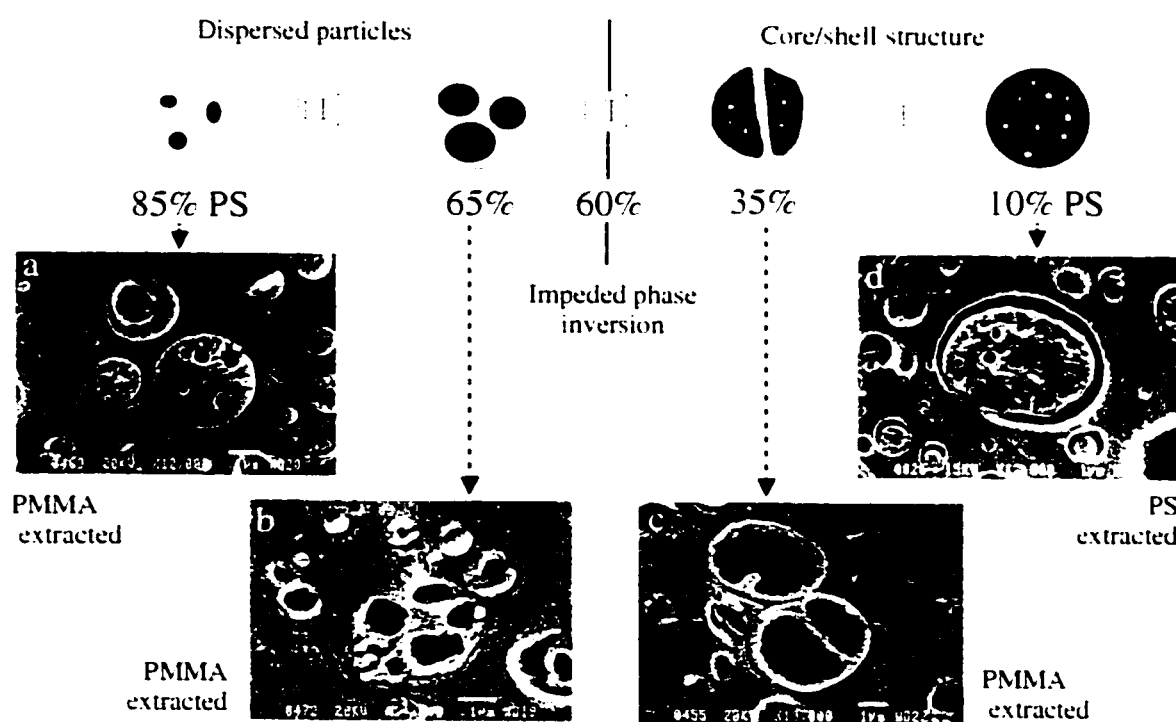


Figure 4.8: Evolution of the dispersed phase internal structure as a function of the PS content (vol.% in the dispersed phase) for the 80 (HDPE)/20 (PS+PMMA) ternary blend.

For a high content of PS (Figure 4.8a), the phase morphology formed by the two minor components is constituted of distinct particles of PMMA dispersed in a larger (and thus continuous) phase of PS. These distinct particles coalesce and increase

in size with increasing PMMA content (Figure 4.8b), as is observed in a binary polymer blend. When sufficient PMMA is added to provoke binary blend phase inversion as observed in Figure 4.7 ( $< 60\%$  of PS content), a particular effect is observed. The PMMA subinclusions cannot go to the outside to become the continuous phase because of the opposing thermodynamic driving forces. Further increasing the PMMA content beyond the phase inversion leads to a complete core-shell structure with occasional ligaments spanning across the particle (Figure 4.8c) due to incomplete coalescence (also see in Figure 4.10c). This is a clear indication that thermodynamic forces are strong enough to prevent the phase inversion process. Further increasing the PMMA concentration leads to the appearance of PS particles of the shell material in the PMMA phase (Figure 4.8d). These observations are consistent with previous work by Luzinov *et al.* [25] for a PS/SBR/PE ternary system. They observed a PS matrix, SBR shell and SBR particles within the PE core. They suggest that this is due to the tendency of PE to envelop SBR at PE contents larger than the theoretical phase inversion point. In that case an impeded phase inversion process is not unexpected since the SBR copolymer possesses segments that are miscible with each component. The SBR acts as a classic interfacial modifier interpenetrating each phase and acting as an adhesion promoter between the phases. In the present case where interfacial tensions between the phases are substantially higher and very little intermixing is expected between the phases, the thermodynamic driving forces are still strong enough to prevent phase inversion.

Another important question remaining is: what is the smallest possible shell that can be obtained? Is it possible to obtain molecular dimensions? In this study, a complete coverage is observed at 14% of PS (based on the dispersed phase) and it appears that there is partial coverage at lower PS content.

#### **4.3.5 Coalescence of Composite Droplet Dispersed Phase**

The coalescence process is critical to controlling polymer blend morphology and to date the observation of composite droplet coalescence has not been performed or

studied. A number of questions need to be asked. Does the composite droplet coalesce in «classic fashion» as the binary blend? Does coalescence diminish when a low interfacial tension shell encapsulates the subinclusion material? Is the internal structure sensitive to coalescence? What is the interplay between dispersed phase and subinclusion coalescence?

#### 4.3.5.1 Static Coalescence

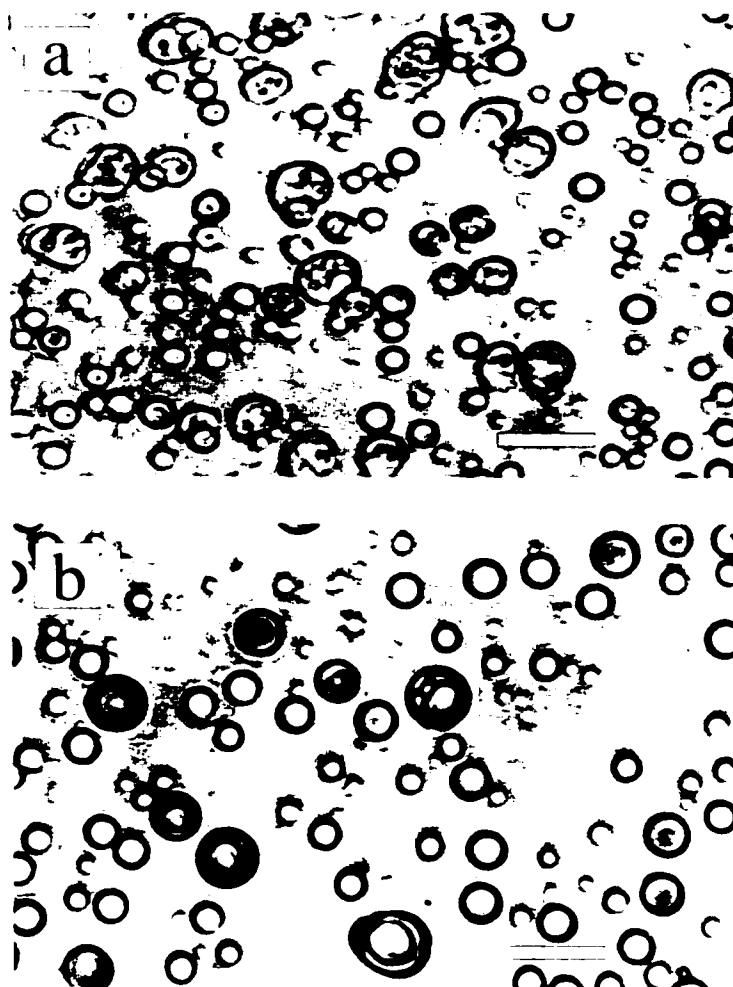


Figure 4.9: Effect of annealing time on morphology for HDPE/PS/PMMA 90/5/5 ternary blend: (a) 2 min; (b) 90 min. The white bars denote 10 μm.



A thin film of a HDPE/PS/PMMA 90/5/5 ternary blend was examined by annealing at 200°C. By definition, a time of annealing corresponds to the time between the start of microscopic observations subsequent to the compression molding stage and the time when the picture was taken. Parts a and b of Figure 4.9 illustrate the morphology observed at 2 min and 90 min of annealing respectively. The presence of the composite multiphase morphology is clearly observed in Figure 4.9a. We can also infer from this photomicrograph that the predominant phase morphology formed by the two minor components is one of dispersed particles of PMMA in a PS shell. Figure 4.9b demonstrates the complete transition to a core-shell PMMA/PS structure after 90 min of annealing time.

Photomicrographs for different periods of annealing times going from 2 min to 90 min regrouped in Figure 4.10 allow one to observe the coalescence process of composite droplets. Figure 4.10a displays three composite droplet particles in contact with each other. The largest particle is clearly composed of three separate subinclusions in a PS shell. When the annealing time is increased from 2 min to 9 min (Figure 4.10b), core-core and shell-shell coalescence is clearly shown to be taking place. Note the presence of a new composite droplet coming into contact with the others in the upper left hand corner, the shells are just touching. In Figure 4.10c a significant degree of shell-shell coalescence has taken place for the latter particle. As one progresses from Figure 4.10b to Figure 4.10f it can be seen that the four or five initial composite droplet particles coalesce into a stable, spherical and well-defined core-shell morphology.

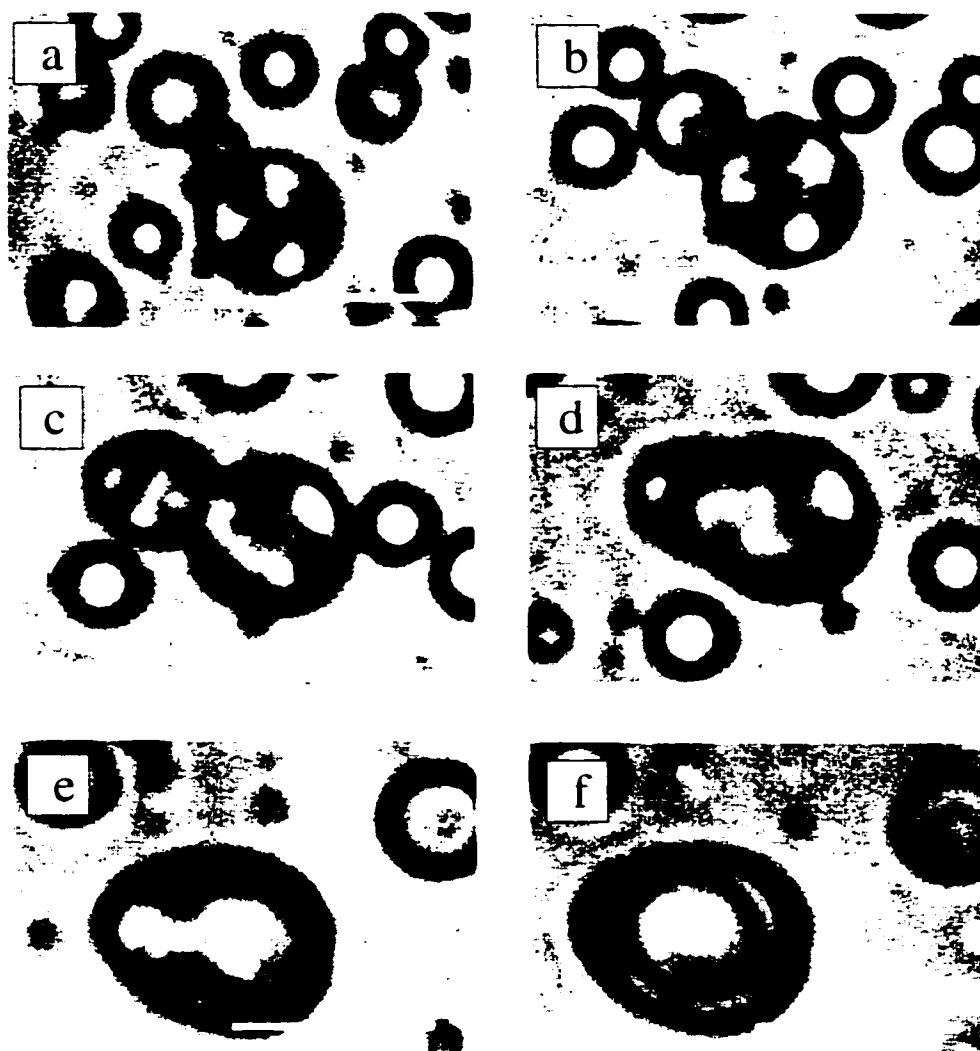


Figure 4.10: Static coalescence between composite droplets for HDPE/PS/PMMA 90/5/5 ternary blend as a function of the annealing time: (a) 2 min; (b) 9 min; (c) 17 min; (d) 28 min; (e) 60 min; (f) 90 min. The white bars denote 10  $\mu\text{m}$ .

It can be concluded that the coalescence process observed in binary blends is also observed in ternary blends. Composite droplets clearly experience a dual coalescence process, firstly between PMMA subinclusions within composite droplets, and secondly between composite droplets themselves. Although some particle size

increase is visually observed, the main effect of static coalescence in this study is on the internal structure of the dispersed phase at long times of annealing treatment. The initial discrete PMMA subinclusions in PS tend to coalesce, thus resulting in a core-shell structure. This effect can reasonably be expected to depend on the composition of the various components. In this case, the composite droplet is present at a concentration of only 10% with respect to the matrix, while the composite droplet itself is a PS/PMMA 50/50 blend. Lowering the composition of subinclusions in the dispersed phase should significantly hinder the transition to a core-shell morphology. Note as well that the transition from dispersed subinclusions to a core-shell structure is taking place under the difficult condition of a highly viscous PMMA and low PS/PMMA interfacial tension. Presumably other ternary systems carried out under similar conditions to this experiment could form the core-shell morphology much more rapidly.

#### **4.3.5.2 Dynamic Coalescence**

Even though the photomicrographs reported in Figure 4.9 and Figure 4.10 provide direct evidence that coalescence can occur both between the composite droplets and between subinclusions upon annealing, what is the impact of subinclusions in the dispersed phase on coalescence under dynamic conditions?

It has been shown in a recent work that a low interfacial tension PVC/LLDPE blend revealed virtually no change in particle size with composition [21]. This blend therefore does not experience significant dynamic coalescence phenomena during melt mixing. In the same way, the presence of an interfacial agent in a binary blend leads to a decrease of the particle size with composition, again due to the prevention of coalescence through immobilization of the interface and reduction of the interfacial tension [22]. In this study coalescence effects under dynamic mixing conditions are examined by considering the dispersed particle size/composition relationship. The evolution of the diameter with composition for HDPE/PS/PMMA ternary blends with a

constant PS/PMMA composition ratio equal to 50/50 is plotted in Figure 4.11a. A direct conclusion arising from this curve is that dynamic coalescence occurs for the composite droplet morphology since the volume average diameter increases with composition. Furthermore, the respective binary blend, HDPE/PS and HDPE/PMMA, studied as reference systems, yield interesting information. Despite the high viscosity of the PMMA subinclusions, the curve for the ternary blend is almost similar to that of the HDPE/PS blend, except at low contents of dispersed phase where its behavior is closer to that of the HDPE/PMMA blend. These results indicate that if the outer shell is thick enough, the dispersed phase coalescence process depends much more on the interfacial and viscoelastic properties of the external layer than that of the subinclusions. For a constant PS/PMMA composition ratio, the PS shell thickness decreases with decreasing dispersed phase content. At a critical value corresponding roughly to 20% dispersed phase in Figure 4.11a, the PMMA begins to dominate the coalescence process. It needs to be confirmed whether this is due to incomplete coverage or simply due to the thickness of the shell.

With simple geometrical arguments, it is possible to derive an expression to describe the PS shell thickness for the case of dispersed spherical particles. If  $d_v$  is the volume average diameter of composite droplet particles, and  $\phi_v$  the volume fraction of PS (based on the dispersed phase), then the PS shell thickness  $H$  is given by

$$H = \frac{1}{2} d_v \left[ 1 - \sqrt[3]{1 - \phi_v} \right] \quad (4.3)$$

It must be pointed out that in carrying out this analysis for a ternary blend, one has to assume that all the PS phase is situated at the interface and that the PMMA phase is only present as subinclusions. Previous work reported earlier in this paper indicates that these are reasonable assumptions. We also assume no multicore structures but only a core-shell morphology. In this way, the calculated value of the shell thickness corresponding to 20% dispersed phase is about 0.2  $\mu\text{m}$ .

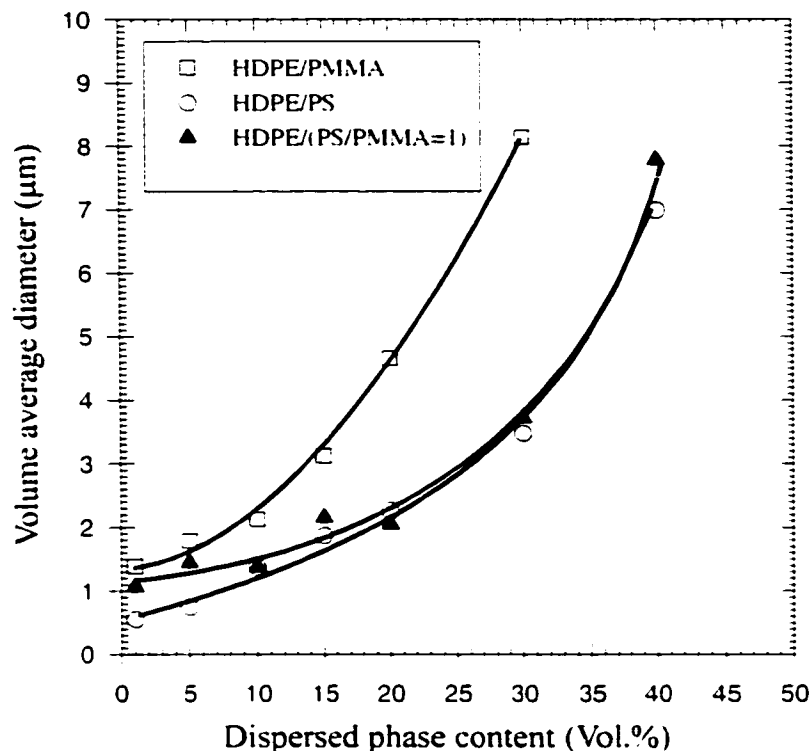


Figure 4.11a: Dispersed phase diameter as a function of the dispersed phase content for HDPE/PS/PMMA ternary blends where PS/PMMA=1. Comparison with HDPE/PS and HDPE/PMMA binary blends. In all cases HDPE is the matrix.

To confirm the effect of shell thickness on droplet size formation, an experiment was also designed at low PS concentration. The evolution of the diameter with composition at a PS/PMMA composition ratio equal to 1/6 is presented in Figure 4.11b and shows that its behavior at low dispersed phase concentration is very close to that of the HDPE/PMMA binary blend. A definite tendency to move toward the HDPE/PS curve is observed at higher dispersed phase concentration. In this case, however, the HDPE/PS composition curve is not attained even at a high content of dispersed phase. The estimated PS shell thickness calculated for 30% dispersed phase is 0.14  $\mu\text{m}$ . That value is below the critical shell thickness obtained for the 80% HDPE/20% (PS/PMMA=1) ternary blend.

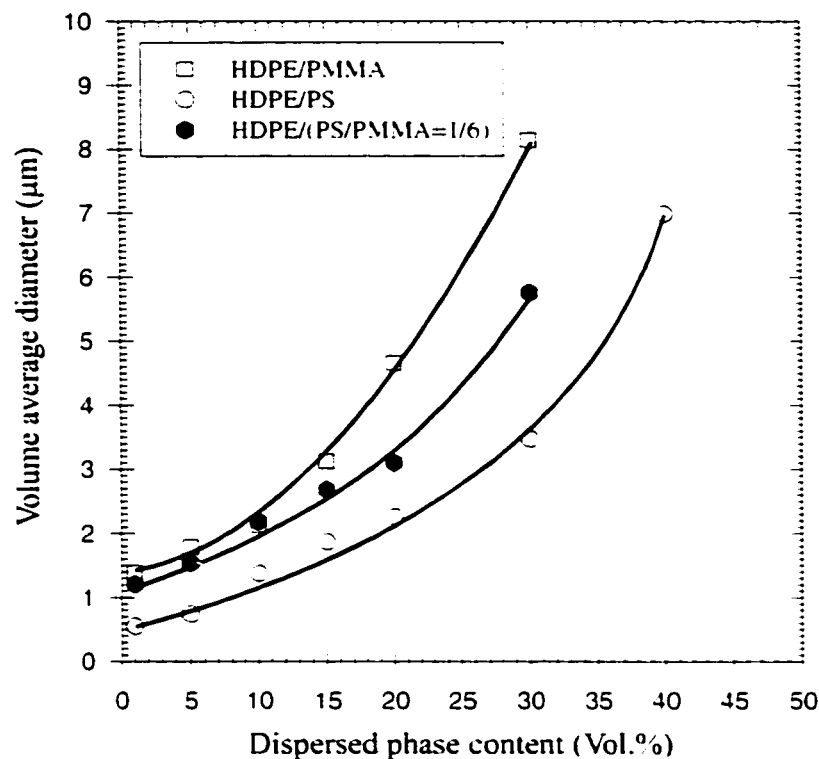


Figure 4.11b: Dispersed phase diameter as a function of the dispersed phase content for HDPE/PS/PMMA ternary blends where PS/PMMA=1/6. Comparison with HDPE/PS and HDPE/PMMA binary blends. In all cases HDPE is the matrix.

#### 4.3.6 Control of the Composite Droplet Size

Because of the importance of controlling the dispersed phase size in polymer blends, attention was given to the relationship between the PS/PMMA composition ratio and the composite droplet size. In section 4.3.5 the composite droplet particle size as a function of dispersed phase content was studied at two PS/PMMA compositions. In this part, the volume average diameter  $d_v$  of the composite dispersed phase is plotted versus a wide range of PS content at a fixed dispersed phase content of 20%. The results are represented in Figure 4.12. The composite droplet particle size decreases from 4.6  $\mu\text{m}$  to about 2  $\mu\text{m}$  as the quantity of PS is increased from 0% to 50% (based

on the dispersed phase content). Further increasing the quantity of PS above 50% did not significantly change the particle size. Furthermore, the 80/20 HDPE/PMMA binary blend exhibits relatively wide polydispersity ( $d_w/d_n=3.6$ ) because of the high viscosity ratio between the HDPE matrix and the PMMA dispersed phase, whereas increasing the concentration of PS up to a 50/50 PS/PMMA leads to a decrease of the composite droplet size polydispersity ( $d_w/d_n=2.6$ ).

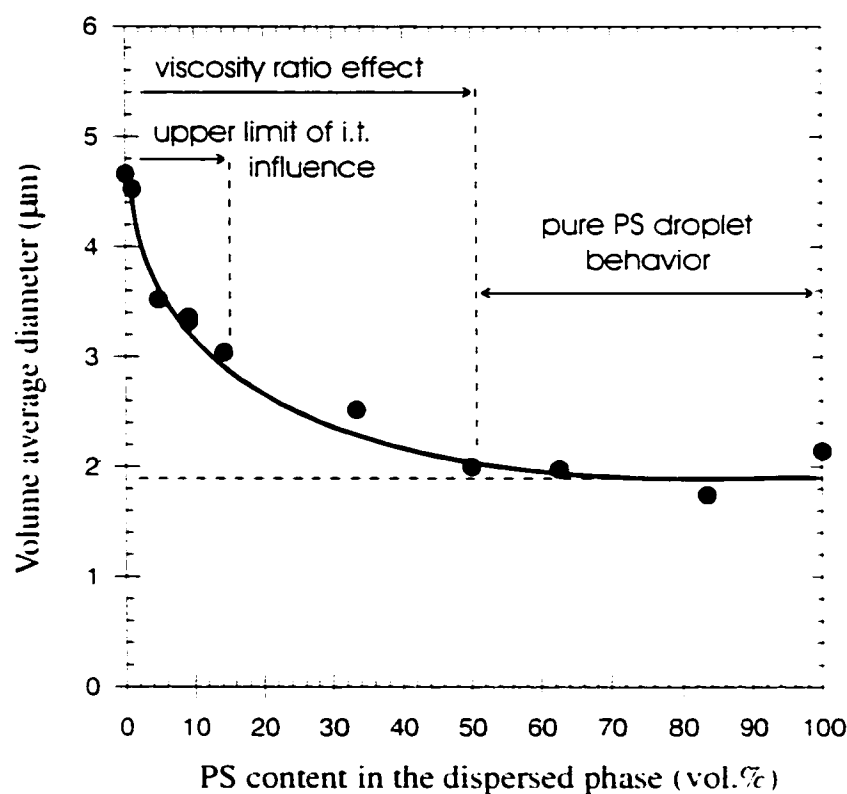


Figure 4.12: Dispersed phase size as a function of PS content in the dispersed phase for the 80(HDPE)/20(PS+PMMA) ternary blend.

The curve in Figure 4.12 has the typical shape of an emulsification curve as described by Cigana *et al.* [26] and Willis and Favis [27] for compatibilized binary systems. They report the sharp reduction in the minor phase size upon addition of small

amounts of interfacial agent, followed by a leveling-off at higher concentration. The lowering of the dispersed phase size in that case is explained in terms of interfacial tension and coalescence reduction. Furthermore, the concentration at which equilibrium is reached in those studies corresponds to the saturation of the interface by the interfacial agent (generally at about 5 to 20 wt % of interfacial modifier based on the dispersed phase). In this study on composite droplets one can also envisage a quasi-emulsifying effect played by the PS, and postulate that the presence of a PS layer at the interface between the HDPE matrix and the PMMA dispersed phase decreases interfacial tension and perhaps also coalescence.

To better understand the role played by the PS layer on the composite droplet size, compare the average diameter of the 80/20 HDPE/PMMA binary blend and the 80% HDPE/20% (PS+PMMA) ternary blend at 50% of PS (based on the dispersed phase volume) with the decrease of interfacial tension from  $\sigma_{\text{HDPE/PMMA}}$  to  $\sigma_{\text{HDPE/PS}}$ . An overall decrease of about 2.5 times in the volume average diameter was observed at a PS content of 50% whereas a 1.7 fold reduction in interfacial tension is estimated. The lowest PS concentration at which we can confirm complete encapsulation is at 14% PS. That value therefore represents the upper limit of complete encapsulation of the PMMA phase by PS and hence the full effect of interfacial tension on particle size reduction should be accomplished by that point. What is the reason for the continued decrease in particle size from 14% up to 50% PS?

As the PS percent increases, the shell thickness also increases, and this changes the rheological properties of the droplets. In fact, depending on the composition of the dispersed phase, the composite droplet experiences a viscosity ratio with the HDPE matrix which varies from 4.5 (PMMA/HDPE) to 1.1 (PS/HDPE). A lower viscosity ratio results in a smaller particle size [5].

Figure 4.12 also provides evidence that the addition of a volume of 50% or more of PS subinclusions has little further effect on the composite droplet particle size. Apparently, there exists a critical shell thickness value above which the composite droplet behaves microrheologically as pure shell material during the melt mixing



process. Using equation (4.3) to calculate the PS shell thickness corresponding to 50% PS, a shell thickness of 0.2  $\mu\text{m}$  is obtained. This value is very similar to the critical shell thickness reported in the coalescence part where, above a shell thickness of about 0.2  $\mu\text{m}$ , the system demonstrated coalescence behavior identical to pure PS. These independent results reinforce the concept of a critical shell thickness.

Recent work from this group demonstrated a linear relationship between the drop in dispersed phase size and the interfacial tension reduction in the absence of coalescence [20,21]. It is interesting to note that at 14% PS, a system where PMMA is completely encapsulated by PS, the reduction in particle size as compared to HDPE/PMMA is 1.6. This is similar to the 1.7 times decrease in interfacial tension from a HDPE/PMMA to a HDPE/PS interface. Thus, up to 14% PS, the reduction in composite droplet diameter is dominated by an interfacial tension reduction.

The results therefore indicate that at low PS content (up to 14%), the particle size reduction is strongly influenced by interfacial tension reduction. The low viscosity of the PS shell influences particle size reduction up to 50% PS. Beyond 50% PS, in excess of a critical shell thickness of 0.2  $\mu\text{m}$ , the composite droplet particle behaves as pure PS.

In order to confirm the effect of shell thickness on droplet size formation, an experiment was also designed at a lower fixed dispersed phase content. The evolution of the diameter with PS/PMMA composition ratio at a fixed dispersed phase content of 1% is presented in Figure 4.13. Its behavior is different to that of the fixed dispersed phase content of 20% also shown in Figure 4.13. Clearly, the composite droplet particle size decreases in a monotonic fashion from 1.4  $\mu\text{m}$  to about 0.6  $\mu\text{m}$  as the quantity of PS is increased from 0% to 100% (based on the dispersed phase content). In the case of the 1% dispersed phase content, the particle size curve never reaches a plateau even at a high content of PS. The estimated PS shell thickness at 84% PS content is 0.18  $\mu\text{m}$ . That value is still below the 0.2  $\mu\text{m}$  critical shell thickness obtained for the 80% HDPE/20% (PS/PMMA) ternary blend.

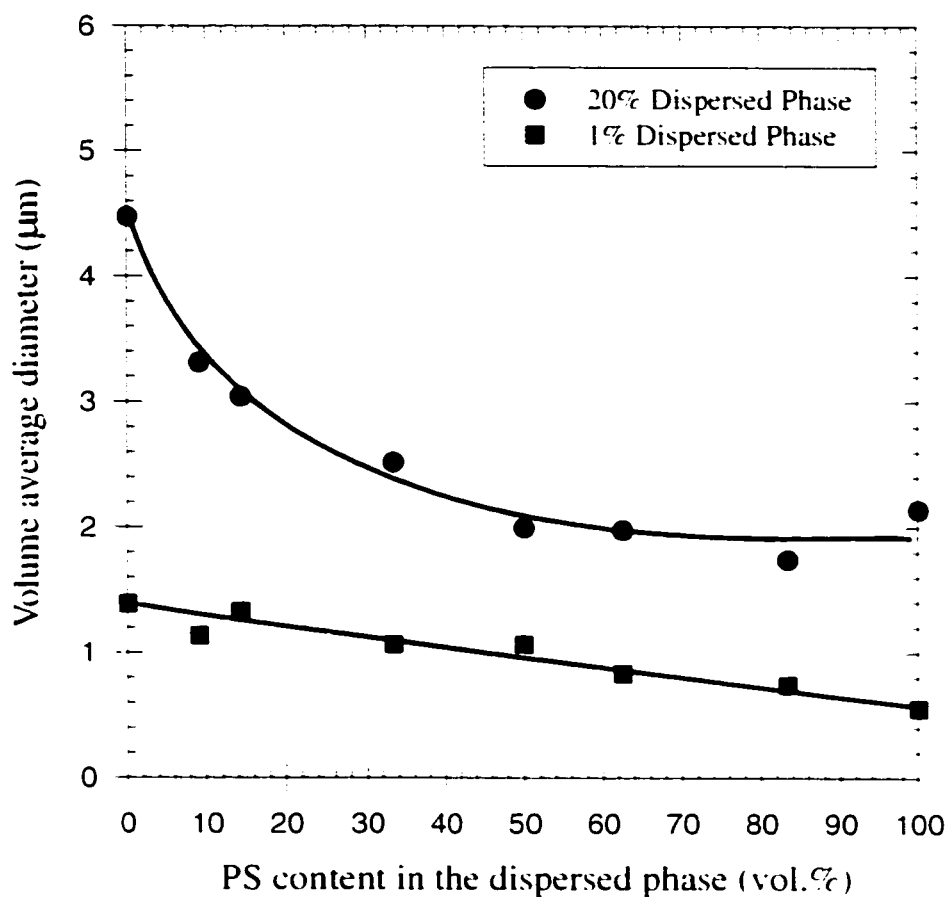


Figure 4.13: Dispersed phase size as a function of PS content in the dispersed phase for the 99(HDPE)/1(PS+PMMA) and the 80(HDPE)/20(PS+PMMA) ternary blends.

#### 4.4 Conclusion

This work demonstrates for HDPE/PS/PMMA ternary blends, that the encapsulation process occurs very early in the compounding operation and remains stable in time. The morphology observed is composed of a HDPE matrix, a PS dispersed phase and PMMA subinclusions within the PS dispersed phase. Furthermore, it was shown quantitatively that all the PMMA is present as subinclusions within the PS dispersed phase. Control of the composite droplet morphology can be achieved by

altering the relative proportion of PS and PMMA. Thus, it is possible to manipulate the dispersed phase internal structure from small PMMA subinclusions dispersed in a larger PS particle to a PS/PMMA core-shell structure upon decreasing the PS/PMMA ratio. This core-shell structure is the result of an impeded phase inversion phenomena.

It was also found that the coalescence process observed in binary blends is also observed in ternary blends. Composite droplets clearly experience a dual-coalescence process: (a) between subinclusions and (b) between composite droplets. A complete transition from multiple subinclusion particles within a given shell to a core-shell structure was observed upon annealing. Furthermore, it is clearly shown that coalescence also occurs under dynamic mixing conditions, since the composite droplet size increases with composition. It is demonstrated that the coalescence behavior of the composite droplet is essentially equal to that of a pure PS dispersed phase above a critical PS shell thickness of about 0.2  $\mu\text{m}$ .

In particular, the study of the composite droplet size for the 80% HDPE/20% (PS+PMMA) shows that increasing the PS content leads to a significant composite droplet particle size reduction. This is related to the presence of the PS shell at the HDPE/PMMA interface, which lowers the interfacial tension and also reduces the matrix/dispersed phase viscosity ratio with increasing shell thickness. These results also indicate that the composite droplet size resulting from breakup and coalescence is independent of the PS/PMMA ratio once a PS critical shell thickness of 0.2  $\mu\text{m}$  is achieved. Above that thickness the composite droplet behaves in a similar fashion to a pure PS droplet.

#### 4.5 References

- [1] Amos, J.L.; Mc Intyre, O.R and Mc Curdy, J.L. *U.S. Patent* 1954, 2 694 692
- [2] Molau, G.E. and Keskula, H. J. *Polymer Sci.* **1966**, 4, 1595
- [3] Berger, W., Kammer, H.W. and Kummerlöwe, C. *Makromol. Chem.* **1984**, Suppl.8, 101

- [4] Van Oene, H. *J. Colloid interface Sci.* **1972**, 40, 448
- [5] Favis, B.D. and Chalifoux, J.P. *Polymer* **1988**, 29, 1761
- [6] Favis, B.D.; Lavallée, C. and Derdouri, A. *J. Materials Sci.* **1992**, 27, 4211
- [7] Torza, S. and Mason S.G. *Colloid Sci.* **1970**, 33(1), 67
- [8] Hobbs, S.Y.; Dekkers, M.E.J. and Watkins, W.H. *J. Materials Sci.* **1988**, 23, 1219
- [9] Guo, H.F.; Packirisamy, S.; Gvozdic, N.V. and Meier, D.J. *Polymer* **1997**, 38, 785
- [10] Legros, A.; Favis, B.D.; Carreau, P. and Michel, A. *Polymer* **1997**, 38, 5085
- [11] Gupta, A.K. and Srinivasan, K.R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 47, 167
- [12] Nemirovski, N.; Siegmann, A.; Narkis, M. *J. Macromol. Sci.-phys.* **1995**, B34(4), 459
- [13] Elemans, P.H.M. Janssen, J.M.H. and Meijer, H.E.H. *J. Rheol.* **1990**, 34(8), 1311
- [14] Tomotika, S. *Proc. R. Soc. London Ser.* **1935**, A150, 322
- [15] Saltikov, S.A. *Proc 2<sup>nd</sup> Int. Cong. For Stereology*, Helias: New-York, 1967
- [16] Schreiber, H.P. and Olguin, A. *Polym. Eng. Sci.* **1983**, 23, 129
- [17] Karger-Kocsis, J.; Kallò, A. and Kuleznev, V.N. *Polymer* **1984**, 25, 279
- [18] Favis, B.D. *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, 39, 285
- [19] Macosko, C.W., Guegan, P., Khandpur, A.K., Nakayama, A., Marechal, P. and Inoue, T. *Macromolecules* **1996**, 29, 5590
- [20] Lepers, J.C., Favis, B.D. and Tabar, R.J. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1997**, 35, 2271

- [21] Liang, H. and Favis, B.D. *Macromolecules* **1999**, 32(5), 1637
- [22] Mekhilef, N., Favis, B.D., and Carreau, P. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1996**, 35, 001
- [23] Cigana, P. and Favis, B.D. *Polymer* **1998**, 39, 3373
- [24] Guo, H.F.; Gvozdic, N.V. and Meier, D.J. *PMSE Preprint* **1996**, 75, 444
- [25] Luzinov, I., Xi, K., Pagnouille, C., Huynh-Ba, G. and Jérôme, R. *Polymer* **1999**, 40, 2511
- [26] Cigana, P., Favis, B.D., and Jérôme, R. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1996**, 34, 1691
- [27] Willis, J.M. and Favis, B.D. *Polym. Eng. Sci.* **1988**, 28, 1416

## **CHAPITRE V**

### **FACTORS INFLUENCING ENCAPSULATION BEHAVIOR IN COMPOSITE DROPLET-TYPE POLYMER BLENDS**

Le but de ce deuxième article est d'étudier les facteurs qui influencent l'encapsulation dans les mélanges de polymères immiscibles à morphologie de type goutte composite. Trois mélanges composés de PS et de PMMA de différentes masses moléculaires dispersés dans une matrice de HDPE ont été préparés dans un mélangeur interne. La morphologie des différents mélanges a été observée en fonction du temps de mixage afin de déterminer quelle est la morphologie en équilibre dynamique. Le PS encapsule-t-il toujours le PMMA comme le prédit l'analyse des coefficients d'étalement? La viscosité des différentes phases dispersées joue-t-elle un rôle sur l'encapsulation dans la goutte composite comme certains auteurs le soutiennent?

Cet article a été soumis au journal : «*Polymer*»

## Factors Influencing Encapsulation Behavior in Composite Droplet-Type Polymer Blends

*Joël Reignier and Basil D. Favis*

*CRASP, Dept. of Chemical Eng., Ecole Polytechnique, Montreal, QC H3C 3A7  
Canada*

### Abstract

In this study the influence of the molecular weight of the dispersed phase components on encapsulation effects in the composite droplet phase was examined for HDPE/PS/PMMA ternary blends. Three different blends composed of various PS and PMMA materials dispersed in an HDPE matrix were prepared using an internal mixer. The morphology was studied by light and electron microscopy. Current models used for predicting encapsulation effects and composite droplet formation in ternary systems (based on static interfacial tension) predict in all cases that PS will encapsulate the PMMA. However, in one case, an unexpected encapsulation of PS by PMMA was observed. It was found that arguments based on the effect of viscosity ratio or the absolute viscosity of the different dispersed phases do not explain that discrepancy. In addition, the reversal of that latter composite droplet morphology from PMMA encapsulating PS to PS encapsulating PMMA was observed upon annealing treatment. Considering all the above, a conceptual model was developed to predict encapsulation effects in composite droplet type systems based on the use of a dynamic interfacial tension (i.e. taking into account the elasticity of the polymer components). Calculations based on the dynamic interfacial tension model, using elasticities based on constant shear stress, were able to account for all of the observed encapsulation effects in this study.

## 5.1 Introduction

The vast majority of the polymer blend literature is related to the study of a pure dispersed phase in matrix system. Recently, there has been interest in another structure, the composite droplet morphology. The term, composite droplet, is used to specifically describe the case of a dispersed phase which contains subinclusions. The existence of such structures have been known for some time in emulsion systems [1]. Their study using as polymerized components is of great potential since they indicate a possible route towards next generation polymer blends where the dispersed phase itself can be controlled as a discrete polymer blend. This approach should clearly allow for a more sophisticated control over the final physical properties of the blend material.

Favis and Chalifoux [2] showed that a composite droplet structure could be generated for a 50/50% incompatible binary blend of polypropylene (PP) and polycarbonate (PC) during melt blending near the phase inversion region. They also achieved this structure [3] at lower PC concentration (25 vol. %) by selectively imposing phase inversion and controlling the time of mixing. That system consisted of a PP matrix and PP subinclusions within the more viscous PC dispersed phase. Increasing the viscosity of the dispersed phase was found to improve the retention of subinclusions with mixing time. By imposing interfacial interactions between the subinclusions and the dispersed phase they were able to achieve highly stable composite droplet morphologies.

In studies of multi-component polymer blends of more than two phases, papers dedicated to this subject showed that the morphology resulting from the blending process depends mainly upon the interfacial properties of the molten components. Hobbs *et al.* [4] first reported on the spontaneous development of the composite droplet morphology in immiscible as-polymerised systems using melt processing equipment. They suggested that under equilibrium mixing conditions, interfacial forces might play an important role in establishing the phase morphology of multiphase polymer blends. By using the concept of a spreading coefficient, they rewrote the Harkin's equation in



which two dissimilar phases are dispersed within a third matrix material by substituting the appropriate interfacial tensions for the surface tension values:

$$\lambda_{31} = \sigma_{12} - \sigma_{32} - \sigma_{13} \quad (5.1)$$

where  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{32}$  and  $\sigma_{13}$  are the interfacial tensions for each component pair, and  $\lambda_{31}$  is defined as the spreading coefficient for the case of component 3 encapsulating component 1 [4]. The index 2 refers to the matrix.  $\lambda_{31}$  must be positive for component 1 to be encapsulated by component 3. They successfully demonstrated the usefulness of the spreading coefficient concept to predict the various morphologies which were formed, and in particular the encapsulation effect.

Guo *et al.* [5] extended the concept of the spreading coefficient to take into account the overall surface free energy by including the interfacial area of each component. They developed equation 5.2 which states that the equilibrium phase structure of a multiphase system is determined by the lowest free energy state defined by:

$$G = \sum_i n_i \mu_i + \sum_{i \neq j} A_{ij} \sigma_{ij} \quad (5.2)$$

where  $G$  is the Gibbs free energy,  $n$  the number of moles,  $\mu$  is the chemical potential,  $A$  the interfacial area and  $\sigma$  the interfacial tension. Figure 5.1 shows the three possible phase structures for a ternary blend where HDPE is the matrix phase and PS and PMMA are the dispersed phases: (i) the PMMA phase is encapsulated by the PS phase (PS/PMMA); (ii) the PS phase is encapsulated by the PMMA phase (PMMA/PS); and (iii) the PS and PMMA phases form separate phases (PS+PMMA). The morphology of the ternary polymer blend can be predicted by comparing the interfacial free energy of the different structures. Calculations based on equation 5.2 demonstrate that the model predicts that the interfacial tension plays the major role in establishing the phase structure, whereas a less significant role is played by the surface area of the dispersed

phases. The morphology obtained for different HDPE/PP/PS and HDPE/PMMA/PS ternary systems agree with those predicted by the model [5].

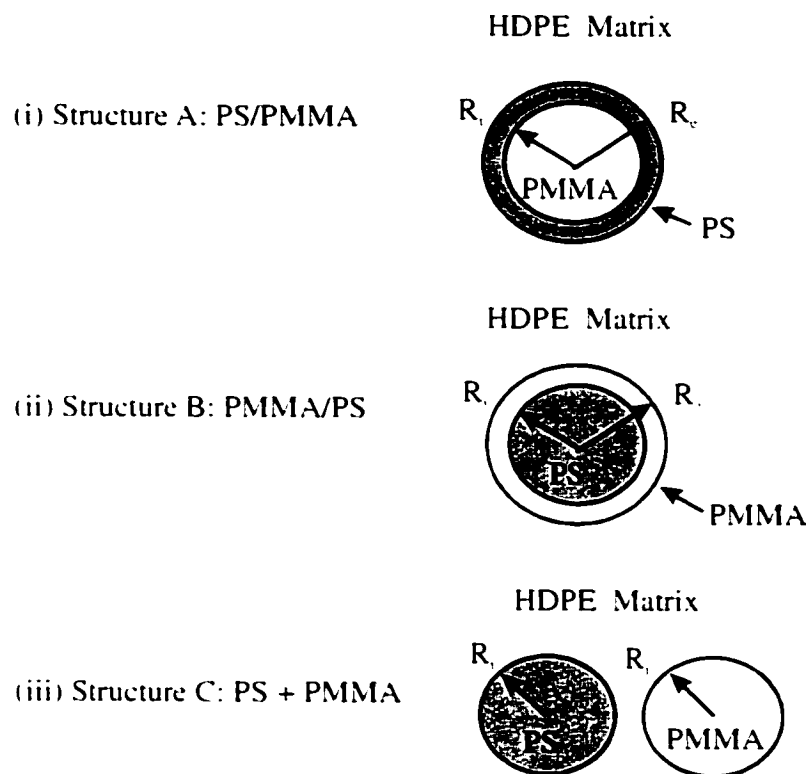


Figure 5.1: Schematic illustrations showing the three possible structures for a ternary blend with a HDPE matrix: (i) the PMMA phase is encapsulated by the PS phase (PS/PMMA); (ii) the PS phase is encapsulated by the PMMA phase (PMMA/PS); (iii) PS and PMMA dispersed phases remain separate (PS+PMMA). Only structures A and B are observed in this work.

It is possible to control encapsulation behavior by changing the interfacial tension of a specific polymer pair in the ternary blend [5,6]. Legros *et al.* [6] reported on a morphological study of poly(butylene-terephthalate) (PBT)/polyethylene

(PE)/ethylene vinyl acetate (EVA) ternary blends. This system demonstrates very little subinclusion behavior. However, after addition of a transesterification precursor ( $\text{Bu}_2\text{SnO}$ ), which is a selective interfacial modifier for PBT/EVA, the blend forms a composite droplet morphology with EVA encapsulating PE. The in-situ formation of PBT/EVA copolymer, results in an interfacial tension reduction between the PBT and the EVA, leading to a much more positive EVA/PE spreading coefficient. Guo *et al.* [5] showed the reverse effect and demonstrated that the phase structure of a HDPE/PP/PS ternary system (with HDPE as the matrix component) changed from a composite droplet structure of PS engulfed by PP to separate droplets by the addition to the blend system of a small amount of an interfacial modifier poly(styrene-*b*-ethylene) (S-E) block copolymer. The reduction in the PS/HDPE interfacial tension reduced the spreading coefficient  $\lambda_{\text{PP/PS}}$  to a negative value.

Recent papers on ternary systems have suggested that composite droplet formation may be related to the viscosity of the dispersed components. Nemirovski *et al.* [7] studied the phase morphology of a number of three-component (thermoplastic/thermotropic) systems and suggested that the dispersed component A will encapsulate the dispersed component B (in a matrix C) when both the thermodynamics, expressed by means of a positive  $\lambda_{\text{A/B}}$  spreading coefficient, and kinetic effects, expressed by means of  $\eta_{\text{A}}/\eta_{\text{B}}$  dispersed phase viscosity ratio smaller than 1, act cooperatively. However, in some cases, a dispersed phase viscosity ratio  $\eta_{\text{A}}/\eta_{\text{B}}$  greater than 1 was found to hinder the development of the core-shell structure (A encapsulating B) even though encapsulation had been predicted by a positive  $\lambda_{\text{A/B}}$  spreading coefficient. The reverse effect was observed by Gupta and Srinivasan [8] for ternary blends of styrene-ethylene-butylene terpolymer (SEBS) and polycarbonate (PC) dispersed within a PP matrix. The SEBS component forms a boundary layer at the surface of the PC droplets when PC is less viscous than SEBS, whereas the minor components are separately dispersed when PC is more viscous than SEBS. However,

most authors have not found any influence of the dispersed phase core-shell viscosity ratio on the composite droplet structure [9,10]. Hemmati *et al.* [9] showed for various ternary blends of 70/15/15 PP/rubber/HDPE that changing the rubber/HDPE torque ratio from 0.86 to 100 has no effect on the morphology; in all cases the HDPE component is encapsulated by the rubber phase, in agreement with the theoretical prediction based on the spreading coefficient. Work done by Luzinov *et al.* [10] on ternary blends consisting of polystyrene (PS), styrene butadiene rubber (SBR) and different polyolefins (POs) led to the same conclusions. They reported that changing the SBR/PO dispersed phase viscosity ratio from 0.4 to 4.5 has no effect on the development of the core-shell morphology, the PO phase being systematically encapsulated by EPR as predicted by the spreading coefficient analysis.

To date, the effect of component elasticity has not been discussed with respect to composite droplet formation. Elasticity in binary immiscible blends has been predominantly studied with respect to its effect on the deformability of the dispersed phase [11-14]. Generally droplet elasticity tends to stabilize it with respect to deformation whereas matrix elasticity tends to destabilize the droplet [11,12]. In the most recent work related to binary systems, effects associated with droplet deformation in viscoelastic fluids have been observed along the vorticity axis. Levitt *et al.* [13] investigated the deformation of polypropylene drops of different viscosities and elasticities, sheared in a polystyrene matrix using counter-rotating parallel disks. For a highly elastic matrix, the drops of the minor phase with a diameter of about 100  $\mu\text{m}$  stretch perpendicular to the shear plan. Migler [14] considered the case where the viscosity ratio of the two phases is near unity, but the elasticity ratio of the droplet to the matrix is greater than 100. He found that under conditions of weak shear and small droplets, the droplet alignment is along the shear direction, whereas for strong shear and large droplets, the alignment is along the vorticity direction.

Van Oene [15] has also considered elasticity from another point of view. In trying to describe the effect of normal stresses on droplet breakup for an extensional flowing matrix, this author developed an expression for the interfacial tension in flow by deriving a term proportional to the difference between the second normal stress difference of the droplet and matrix phase (equation 5.3):

$$\sigma_{dm} = \sigma_{dm}^0 + \frac{R_d}{6} (N_{2,d} - N_{2,m}) \quad (5.3)$$

where  $\sigma_{dm}$  is the dynamic interfacial tension of a droplet of fluid  $d$  in matrix  $m$ ;  $\sigma_{dm}^0$  the interfacial tension in the absence of flow;  $R_d$  is the droplet diameter;  $N_{2,d}$  is the second normal stress difference of the dispersed phase, and  $N_{2,m}$  is the second normal stress difference of the matrix phase which depends on molecular weight, molecular weight distribution and shear stress. Van Oene's results indicate that, under conditions of dynamic flow, the elasticity differences between the phases can contribute to the interfacial tension. His work underlines that a different interfacial tension exists under conditions of dynamic flow and that this dynamic interfacial tension can be quite different from the static one. Although there has been some disagreement concerning the precision of equation 5.3 [11], there is general agreement concerning the concept of an elastic contribution to interfacial tension.

The purpose of this study is to examine the encapsulation effects in a HDPE/PS/PMMA ternary blend system where HDPE is the matrix. The PS and PMMA viscous and elastic functions are varied over a wide range. The results will be correlated to current model predictions and a new conceptual model will be proposed.

## 5.2 Experimental Procedures

### 5.2.1 Materials

High density polyethylene (HDPE), two different polystyrenes (L-PS and H-PS) and two poly(methyl methacrylate)s (L-PMMA and H-PMMA) were used in this study. A small amount (0.2 weight %) of Irganox B225 antioxidant was added to the mixture to reduce the thermal oxidation of polyethylene. Some of the characteristics of the homopolymers are summarized in Table 5.1.

**Table 5.1: Properties of homopolymers**

Polymer	Company	Product Name	Mw <sup>a</sup> x10 <sup>-3</sup> g/mol	Mn <sup>a</sup> x10 <sup>-3</sup> g/mol	Density <sup>b</sup> (g/cm <sup>3</sup> ) at 200°C	$\eta$ x10 <sup>-3</sup> (Pa.s) at <sup>d</sup> 25s <sup>-1</sup>	N <sub>t</sub> x10 <sup>-3</sup> (Pa) at <sup>d</sup> 25s <sup>-1</sup>
HDPE	Dow	4352N	79	24	0.754	1.2	24
L-PS	Dow	615APR	290	140.9	0.969	1.7	110
H-PS	Polymer Source	P948-St	2682	2096	0.969	4	1700
L-PMMA	Aldrich	20.033-6	11.9	7.8	1.0	0.043	0.21
H-PMMA	Rohm & Haas	IRD2	76.5	46.8	1.0 <sup>c</sup>	7.1	530

<sup>a</sup> measured by GPC.

<sup>b</sup> obtained from suppliers.

<sup>c</sup> at 230°C.

<sup>d</sup> 25s<sup>-1</sup> represents the average shear rate in the mixer.

### 5.2.2 Rheological Analysis

Rheological characterization of the different polymers was carried out using a Rheometric Scientific constant stress rheometer (SR 5000). The experiments were performed in parallel-plate geometry with a diameter of 25 mm under a nitrogen atmosphere at a temperature of 200°C. An oscillation mode of 0.1 Hz frequency was used to test the stability of the raw materials. A stress sweep was also performed to define the region of linear viscoelasticity (strain amplitude less than 4%). The dynamic mode was used to measure the complex viscosity ( $\eta^*$ ), as well as the storage and loss moduli ( $G'$ ,  $G''$ ) as a function of frequency. Isothermal frequency sweep tests were carried out at various temperatures (170, 180, 190 and 200°C) for the L-PMMA. By using time-temperature superposition, a master curve could be drawn at 200°C, which is the reference temperature for this study.

### 5.2.3 Mixing

Melt mixing was carried out in a Haake Rheomix 600 batch mixer with a Haake System 90 drive. The temperature was set at 200°C for the three heating sections. The rotation rate of the roller blades was kept constant at 50 rpm. Using an empirical calibration technique develop by Marquez *et al.* [16], the average shear rate in the mixer was estimated to about  $25\text{s}^{-1}$  with the HDPE matrix. Pellets or powders of the components and antioxidant were dry mixed prior to introduction into the mixer. The mass of material added to the mixer was chosen so that a constant volume of roughly  $50\text{ cm}^3$  was achieved for each sample, based on the density measurement at 200°C. This corresponds to about 70% of the net volume of the mixer. At this loading, an optimum material interchange between the two chambers of the mixer is observed and there are no stagnant areas in the mixer center due to overfilling. After mixing for the required time, the mixer drive was stopped and the front plate was removed, samples were cut from the mass and dropped directly into a bath of cold water, in order to freeze-in the morphology.

The three blend systems used in this study are reported in Table 5.2.

**Table 5.2: Nomenclature and components of blends**

<b>Blend</b>	<b>Major Phase</b>	<b>Minor Phase (1)</b>	<b>Minor phase (2)</b>
<b>1</b>	HDPE	L-PS	H-PMMA
<b>2</b>	HDPE	L-PS	L-PMMA
<b>3</b>	HDPE	H-PS	H-PMMA

## **5.2.4 Morphological Analysis**

### **5.2.4.1 Optical Microscopy**

Optical observations of polymer blend morphology of as-blended and annealed samples were made using a Nikon transmission light microscope and photomicrographs were taken with a Nikon F601<sub>M</sub> camera. Small pieces of material obtained from melt blending were cut from the mass and directly placed in a Mettler FP-82HT hot stage controlled with a Mettler FP-90 Central Processor. The annealing temperature was fixed at 200°C. The polymer film thickness was typically in the order of one hundred micrometers.

### **5.2.4.2 Scanning Electron Microscopy**

The specimens used to investigate the composite droplet morphology in the ternary blend were microtomed under liquid nitrogen to create a plane face using a microtome (Leica – Jung RM 2065) equipped with a glass knife. Samples were subjected to the appropriate chemical treatment to selectively dissolve one of the minor phases. Cyclohexane and acetic acid were used to extract PS and PMMA respectively. After coating the desired surface with a gold-palladium alloy, the observation was



carried out with a Jeol JSM 840 scanning electron microscope operated at a voltage of 10 kV.

### 5.3 Results

#### 5.3.1 Melt Viscosity and Elasticity of the Blend Components

The steady shear viscosity and first normal stress difference results of the homopolymers were estimated via equations 5.4 and 5.5. The well known Cox-Merz relation [17],

$$\eta_s(\dot{\gamma}) = \frac{G''}{\omega} \sqrt{1 + \left( \frac{G'}{G''} \right)^2} \quad \text{for } \omega = \dot{\gamma} \quad (5.4)$$

relates the moduli of the dynamic viscosity on the right-hand side of equation 5.4 to the viscosity in steady shear flow. Laun [18] found an analogous empirical relation which relates the steady-state primary normal stress coefficient

$$\psi_1(\dot{\gamma}) = 2 \frac{G'}{\omega^2} \left[ 1 + \left( \frac{G'}{G''} \right)^2 \right]^{0.7} \quad \text{for } \omega = \dot{\gamma} \quad (5.5)$$

in steady shear flow to the dynamic moduli. These relations were found to be valid for our polymers in the region of low shear rates (up to  $1 \text{ s}^{-1}$ ).

The viscosity and the first normal stress difference for each of the pure melt components is plotted as a function of the shear rate in Figure 5.2. In the region of shear rate corresponding to the average shear rate estimated during blending ( $25 \text{ s}^{-1}$ ), the ranking of viscosities and first normal stress difference are  $\eta_{\text{H-PMMA}} > \eta_{\text{H-PS}} > \eta_{\text{L-PS}} > \eta_{\text{HDPE}} > \eta_{\text{L-PMMA}}$  and  $N_{\text{I,H-PS}} > N_{\text{I,H-PMMA}} > N_{\text{I,L-PS}} > N_{\text{I,HDPE}} > N_{\text{I,L-PMMA}}$  respectively.

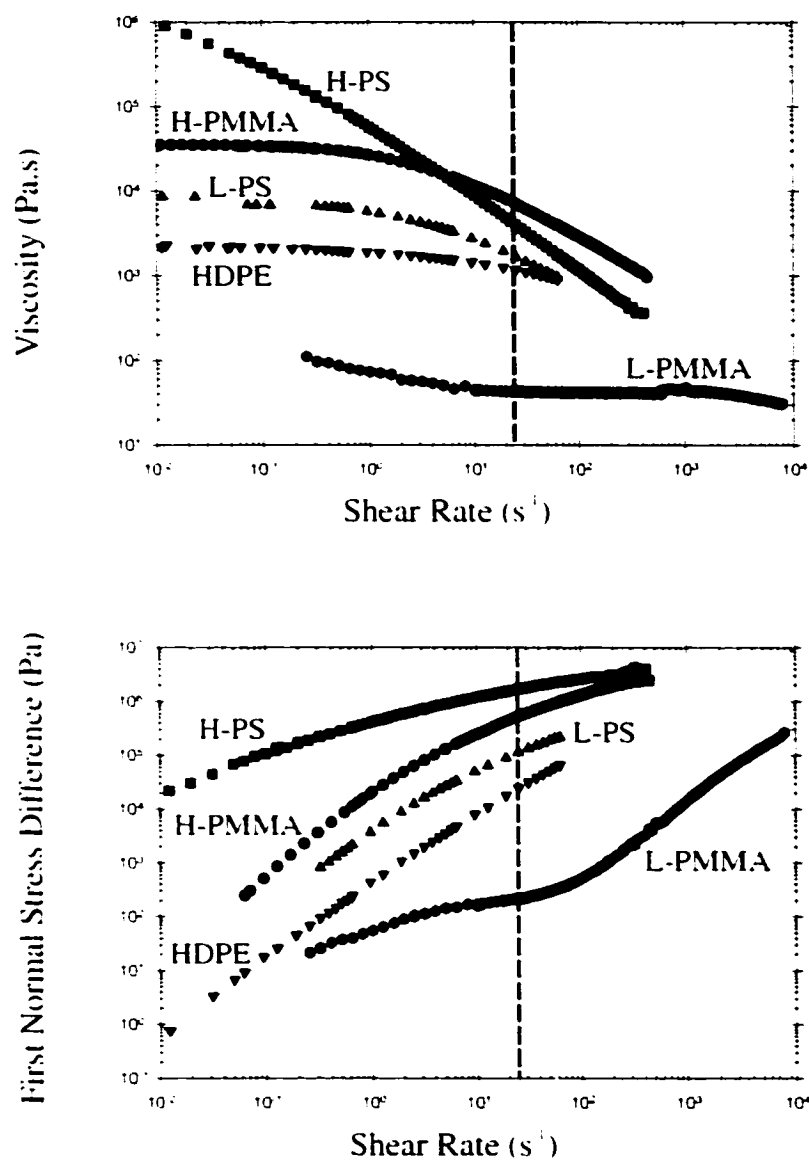


Figure 5.2: Viscosity and first normal stress difference as a function of shear rate ( $s^{-1}$ ) at 200°C for the various homopolymers. The dashed line represents the average shear rate in the mixer.

At this point one needs to reflect on whether viscosity and elasticity ratios should be estimated at constant shear rate or constant shear stress. In multiphase systems, the local shear rate at the surface of a droplet under deformation may be

discontinuous (although the velocity may be continuous) whereas the local shearing stress at the droplet surface may be assumed to be continuous, implying that the interface merely transmits the shearing stress from one fluid to the other. Therefore, shear stress (rather than shear rate) should be the most relevant variable for comparing viscosities and the relative strengths of the normal forces of the blend components. Figure 5.3 shows the viscosity and the first normal stress difference for the raw materials used as a function of shear stress. In the region of shear stress generated during mixing with the HDPE matrix ( $\tau=2.7 \times 10^4$  Pa), two main observations can be made upon comparing the rheological properties of the homopolymers. Firstly, the viscosity of the H-PS is greater than that of the H-PMMA. Secondly, the value of  $N_{1,H-PMMA}$  is similar to that of the HDPE matrix.

Since some debate still exists concerning the use of a constant shear rate or a constant shear stress in the comparison of the rheological characteristics of multiphase systems, we will demonstrate both in this study.

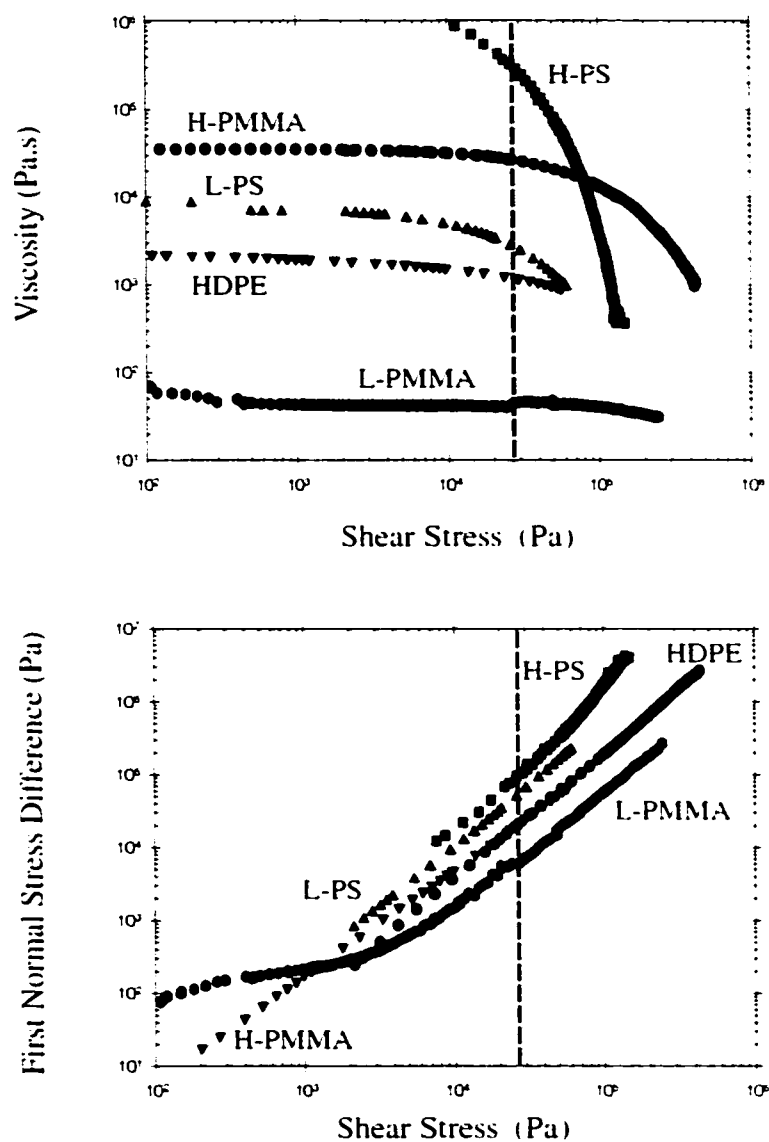


Figure 5.3: Viscosity and first normal stress difference as a function of shear stress (Pa) at 200°C for the various homopolymers. The dashed line represents the average shear stress in the mixer.

### 5.3.2 Interfacial Tensions and Spreading Coefficients of the Blend Components

The interfacial tension data for the Blend 1 components are listed in Table 5.3 and were measured by the breaking thread method at 200°C. More detail on these data were reported in a previous paper [19]. Table 5.1 indicates that the molecular weights of the two PS and two PMMA polymers are quite different. It will be demonstrated below that these differences should not have a significant effect on the static interfacial tension values.

**Table 5.3: Interfacial tension for the immiscible binary systems obtained by the breaking thread method at 200°C (Reignier and Favis, 2000).**

Interface (thread/matrix)	$\sigma$ (mN/m)
L-PS/HDPE	5.1
H-PMMA/L-PS	2.4
H-PMMA/HDPE	8.6

Only a few studies have been reported in the literature regarding the effect of molecular weight on interfacial tension between polymers for a large range of molecular weights [20-22]. In all cases the experimental data suggest that the interfacial tension first increases as a function of the molecular weight of one of the component and that the influence of molecular weight decreases significantly when the molecular weight of that polymer exceeds the value at which entanglements occurs. Fetters *et al.* [23] report on data of the molecular weight between entanglements ( $M_e$ ) for a number of polymers. For PS,  $M_e \approx 15000$  g/mol at 200°C, which is well above the molecular weight of L-PS and H-PS, whereas in the case of PMMA,  $M_e \approx 12000$  g/mol which is close to the molecular weight of L-PMMA. As a consequence, the interfacial

tension between the different pairs used in this study can be considered as constant with respect to the molecular weight.

### 5.3.3 Blend Morphology

Blends were prepared with different PS and PMMA molecular weights. As reported in a previous study [19], the morphology of Blend 1 (L-PS/H-PMMA) consists of an HDPE matrix and a composite droplet dispersed phase composed of a PS encapsulating phase, and PMMA subinclusions within the PS (not shown). The composite droplet morphology is achieved within two minutes of mixing. Figures 5.4a) and b) show the morphology for Blend 2 (L-PS/L-PMMA) after extraction of the PS phase at a mixing time of 2 and 15 min respectively. That system shows an encapsulation of PMMA particles by a PS shell. Significantly changing the PMMA core molecular weight (as compared to Blend 1) has no effect on the extent, or the kinetics, of composite droplet formation. All the PMMA is located as subinclusions in the PS dispersed phase within two minutes of mixing. The analysis of the extent of composite droplet formation for Blends 1 and 2 was based on more than six fields of view and was quantified following a procedure reported previously [19]. It is estimated that 100 % of the PMMA is present as subinclusions in the PS dispersed phase for Blends 1 and 2 at all mixing times.

Blend 3 (H-PS/H-PMMA), demonstrates a clear inversion of the composite droplet structure as compared to Blends 1 and 2. SEM micrographs of Blend 3 shown in Figure 5.5 reveal that the morphology evolves during melt mixing from a partial encapsulation of PMMA domains by PS particles (Figure 5.5a: 2 min mixing) to virtually complete encapsulation of PS particles by a PMMA shell (Figure 5.5b: 15 min mixing). No differences in structure were observed after 15 min of mixing indicating that the system achieved dynamic equilibrium.

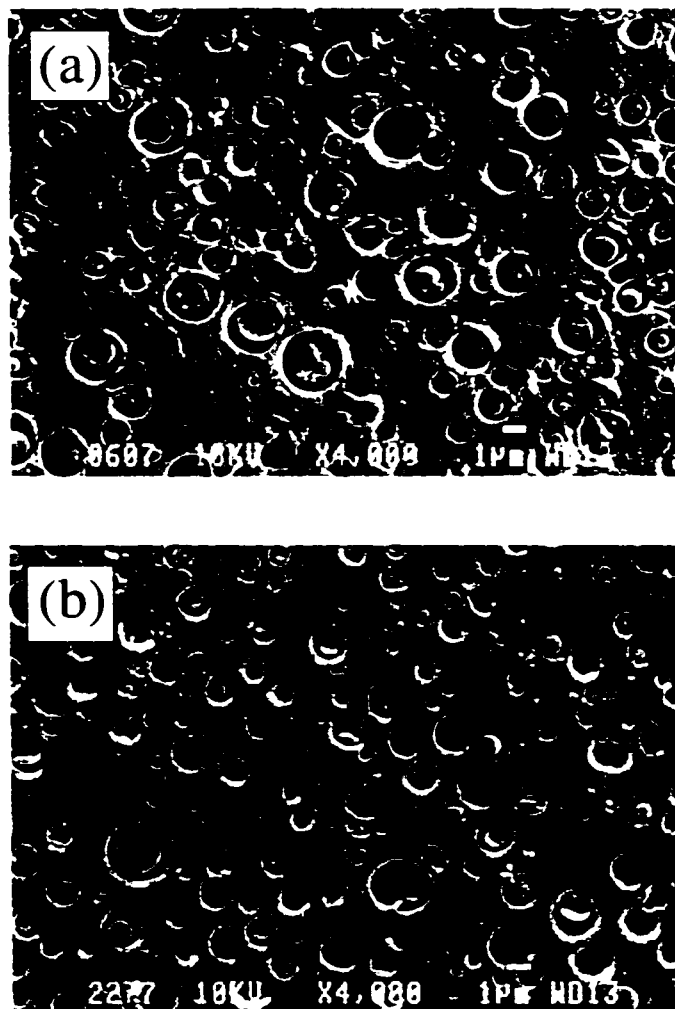


Figure 5.4: SEM photomicrographs of Blend 2 (L-PS/L-PMMA) at (a) 2 and (b) 15 min of mixing time. PS is extracted by cyclohexane. A stable composite droplet morphology is obtained within 2 minutes of mixing. The white bar denotes 1  $\mu\text{m}$ .

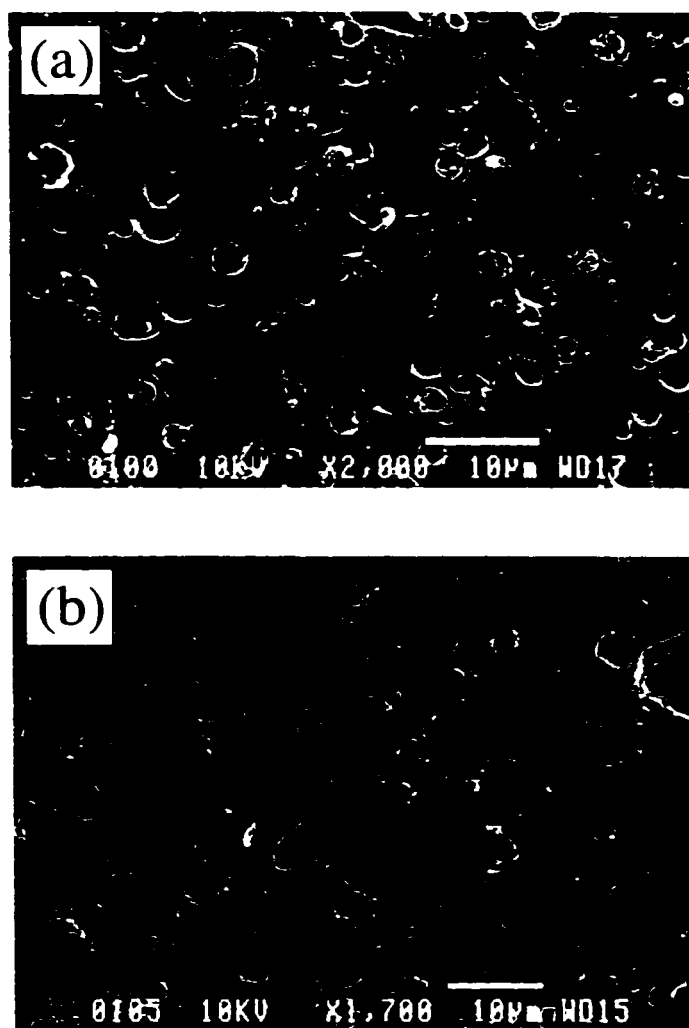


Figure 5.5: SEM photomicrographs of Blend 3 (H-PS/H-PMMA) at (a) 2 min and (b) 15 min of mixing time. PS is extracted by cyclohexane. As mixing time progresses a more complete encapsulation of PS by PMMA is observed. The white bar denotes 10  $\mu\text{m}$ .

The equilibrium morphologies obtained for Blends 1, 2 and 3 are shown in Figure 5.6. The results clearly show that in Blends 1 and 2, PS encapsulates PMMA and in Blend 3 the PMMA encapsulates PS.



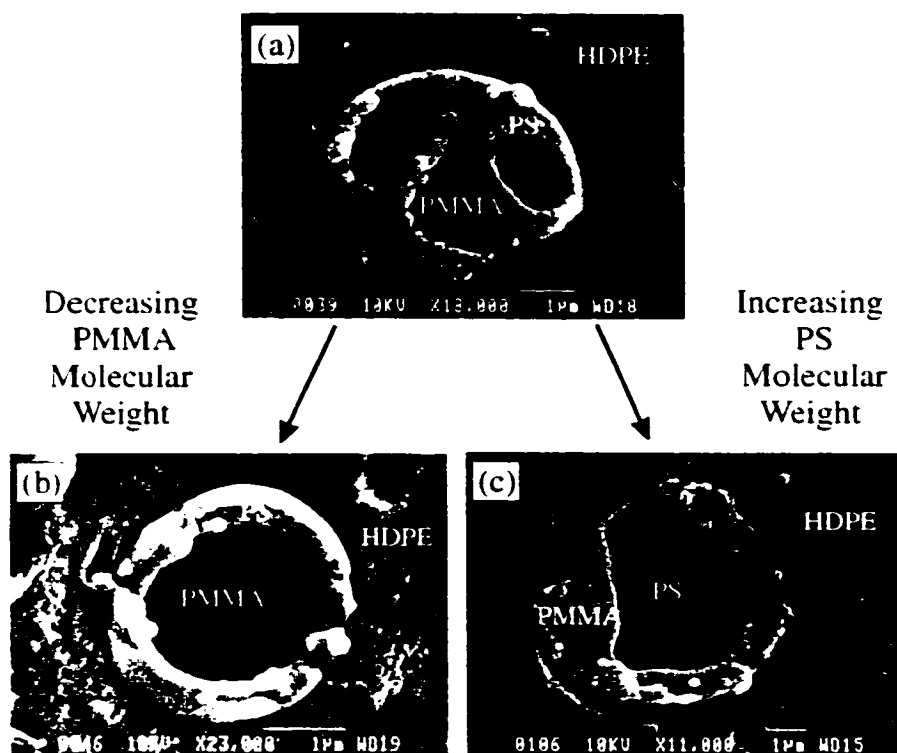


Figure 5.6: Dependence of the composite dispersed morphology on PS and PMMA molecular weights. SEM photomicrographs of (a) Blend 1 (L-PS/H-PMMA): PMMA is extracted by acetic acid; PS encapsulates PMMA; (b) Blend 2 (L-PS/L-PMMA): PMMA is extracted by acetic acid; PS encapsulates PMMA; (c) Blend 3 (H-PS/H-PMMA): PS is extracted by cyclohexane; PMMA encapsulates PS. In all cases HDPE is the matrix. The white bar denotes 1  $\mu\text{m}$ .

### 5.3.4 Annealing Effects Under Quiescent Conditions

Is the inversion in structure of Blend 3 demonstrated above due to arguments based on the relative deformability of the phases or is it due to surface free energy considerations? To look into this point, a thin film of each blend from above was examined by annealing at 200°C. By definition, a time of annealing corresponds to the

time between the start of microscopic observations after the compression molding stage and the time when the picture was taken. The annealing process for Blend 1 was reported in a previous study [19]. That work demonstrated that 90 minutes of annealing results in a complete transition from dispersed PMMA subinclusion particles within a given PS shell to a PMMA-PS core-shell structure. The dispersed subinclusion particles coalesced to form a perfect core structure. Composite droplets clearly experience a dual coalescence process, firstly between PMMA subinclusions within composite droplets, and secondly between composite droplets themselves. A similar process of coarsening (not shown) is observed for Blend 2.

Figures 5.7a) and b) illustrate the Blend 3 morphology observed at 5 and 360 min of annealing, respectively. At 5 min annealing, the presence of the composite multiphase morphology is clearly observed in Figure 5.7a and the predominant phase morphology observed for the two minor components is one of PS subinclusions dispersed in PMMA domains as one would expect from the mixing experiments. Remarkably however, Figure 5.7b demonstrates a core/shell inversion with time of annealing: PS subinclusions migrated to the HDPE/PMMA interface and PMMA domains are now partly encapsulated by PS particles.

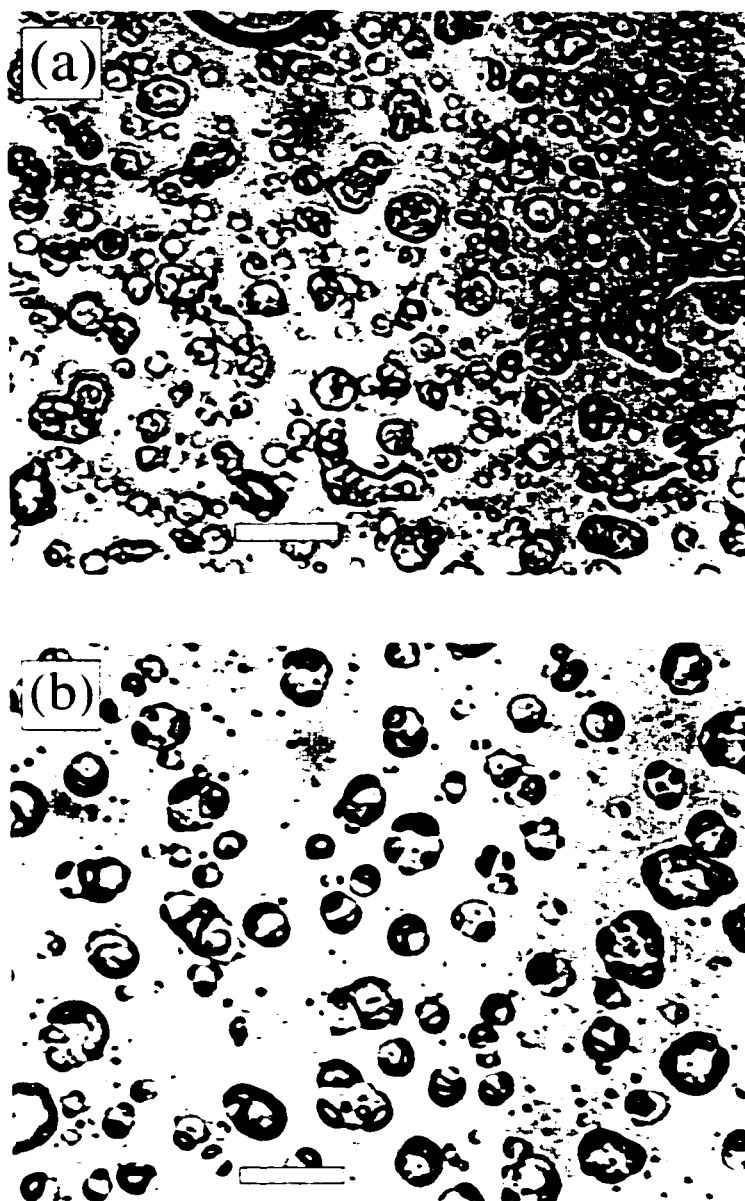


Figure 5.7: Optical photomicrographs of Blend 3 (H-PS/H-PMMA) at (a) 5 min and (b) 360 min of annealing time. As annealing time progresses, migration of PS droplet subinclusions to the HDPE/PMMA interface is observed. The white bar denotes 20  $\mu\text{m}$ .

The observed reversal of the core/shell morphology for Blend 3 during annealing clearly demonstrates that interfacial energy considerations dominate over viscous effects under these quiescent conditions. The structure observed is exactly that predicted by the static interfacial energy equation 5.2.

## 5.4 Discussion

In this part we will compare the observed morphologies to various interfacial and viscous model interpretations.

### 5.4.1 Static Interfacial Tension Models

The results section demonstrates that during mixing, Blends 1 and 2 form a composite droplet morphology where PS encapsulates PMMA. Blend 3 also forms a composite droplet structure, however in that case PMMA clearly encapsulates the PS phase. Time of mixing studies indicate that all of the above structures are in dynamic equilibrium. The subsequent annealing of Blend 3 demonstrates a reversal to a composite droplet morphology where PS encapsulates PMMA. In this part of the work, the equilibrium morphologies observed in Figure 5.6 will be compared to the predicted morphologies based on the lowest free energy state. According to Guo *et al.* [5], the interfacial free energies of the system for the different phase structures shown in Figure 5.1 can be calculated by using the following equations:

$$\left(\sum A_i \sigma_{ij}\right)_{\text{PS/PMMA}} = 4\pi R_c^2 \sigma_{\text{PS/PE}}^0 + 4\pi R_i^2 \sigma_{\text{PMMA/PS}}^0 \quad (5.6)$$

$$\left(\sum A_i \sigma_{ij}\right)_{\text{PMMA/PS}} = 4\pi R_c^2 \sigma_{\text{PMMA/PE}}^0 + 4\pi R_i^2 \sigma_{\text{PMMA/PS}}^0 \quad (5.7)$$

$$\left(\sum A_i \sigma_{ij}\right)_{\text{PS+PMMA}} = 4\pi R_i^2 \sigma_{\text{PS/PE}}^0 + 4\pi R_i^2 \sigma_{\text{PMMA/PE}}^0 \quad (5.8)$$

where  $R_e$  and  $R_i$  are the external and the internal radius of the composite droplet respectively with  $R_e = \sqrt[3]{2}R_i$ . Note that it is assumed here that the three different possible structures (see Figure 5.1) are at a constant volume of dispersed phase, and thus the  $\Sigma n_i \mu_i$  terms in equation 5.2 are the same and can be neglected. It is also assumed for simplification that the number of particles of the dispersed phases is the same for each structure. In this calculation,  $R_i$  is arbitrarily chosen as 1  $\mu\text{m}$  but changing that value has virtually no effect on the predicted morphologies. The static interfacial tension data used here are those obtained previously by the breaking thread method, and are listed in Table 5.3.

As mentioned earlier, three dispersed phase structures are conceptually possible for HDPE/PS/PMMA ternary blends: Structure A) a composite droplet where PS encapsulates PMMA; Structure B) a composite droplet where PMMA encapsulates PS and Structure C) separately dispersed particles of PS and PMMA. In all these experiments, only structures A and B were observed. Furthermore, although it is possible to compare structures A and B at both constant volume and constant surface, it is impossible to do so for structure C, the separately dispersed droplets. Since the equations 5.6 to 5.8 are calculated at constant volume, structure C will always have a lower interfacial area as compared to A and B. For these reasons, in Table 5.4 we compare only the model predictions for morphologies A and B. The interfacial free energies, as estimated from equations 5.6 and 5.7 result in values of  $1.3 \times 10^{-13}$  N.m/particle and  $2 \times 10^{-13}$  N.m/particle for Structures A and B respectively (see Table 5.4). Therefore, it is predicted that the PS phase should encapsulate the PMMA phase in all cases. However, it can be seen from Figure 5.6 that the morphology observed for the Blend 3 demonstrates an opposite encapsulation behavior from that predicted by the static interfacial tension model. Since the static interfacial tensions for the various polymer pairs are identical for all three blends, neither the modified Harkins equation (Eq. 5.1) or the interfacial free energy model of Guo (Eq. 5.2) are able to predict the

encapsulation of PMMA about PS observed for Blend 3 under any conditions. How can this discrepancy be explained?




#### **5.4.2 The Role of the Dispersed Phase Viscosity Ratio on Composite Droplet Formation**

In this part, the influence of the dispersed phase viscosity ratio as well as the effect of the absolute viscosity of the shell component, on encapsulation will be discussed in detail.

Nemirovski *et al.* [7] reported for PP/LCP/PS ternary blend that the PS shell/LCP core morphology predicted by the spreading coefficient analysis is delayed. They found that an evolution of the dispersed phase morphology, from LCP particles with a low surface coverage of the more viscous PS (in a polypropylene matrix) to a complete engulfing of LCP domains by the PS took place with increasing mixing time, despite the larger PS/LCP spreading coefficient ( $\lambda_{PS/LCP}=2.59$ ).

In Figure 5.4 and Table 5.4 it can be seen that Blend 2 clearly demonstrates an encapsulation effect in agreement with that predicted by the interfacial energy model based on static interfacial tension (Eqs. 5.6-5.8). Furthermore this morphology is observed within two minutes of mixing. The high L-PS/L-PMMA viscosity ratio of 40 (based on constant shear rate) to 58 (based on constant shear stress) - far greater than 1 - neither delays nor hinders the formation of the predicted morphology based on the model of minimization of surface free energy using static interfacial tension. These results confirm the work of Hemmati *et al.* [9] and Luzinov *et al.* [10].

**Table 5.4: Calculated values of static and dynamic interfacial free energies and dispersed phase viscosity ratio for Blends 1, 2 and 3. The predicted structure for the interfacial energy models is shown in bold. The observed morphologies are reported for comparison purposes. Structure A refers to the case of PS encapsulating PMMA in the composite droplet and structure B to PMMA encapsulating PS.**

Blend		1			2			3		
<b>Static Interfacial Energy</b>		A	<	B	A	<	B	A	<	B
$E = \sum A_i \sigma_{ij}^0 \times 10^{13}$ (N.m/particle)		1.3		2	1.3		2	1.3		2
<b>Dispersed Phase Viscosity Ratio</b>	$\dot{\gamma} = \text{cte}^a$	0.24			39.5			0.56		
$\frac{\eta_{PS}}{\eta_{PMMA}}$	$\tau = \text{cte}^b$	0.1			57.8			11.9		
<b>Absolute Viscosity</b> $\eta \times 10^{-3}$ (Pa.s)	$\dot{\gamma} = \text{cte}^a$	PS			PS			PS		
		1.7			1.7			4		
		PMMA			PMMA			PMMA		
		7.1			0.043			7.1		
	$\tau = \text{cte}^b$	PS			PS			PS		
		2.6			2.6			310		
		PMMA			PMMA			PMMA		
		26			0.045			26		
<b>Dynamic Interfacial Energy</b>		A	<	B	B	<	A	B	<	A
$E = \sum A_i \sigma_{ij} \times 10^{13}$ (N.m/particle)		14		23	3.3		4.6	47		71
		A	<	B	A	<	B	B	<	A
		2.2		2.6	2.2		2.3	3.6		4.2
<b>Observed Morphology</b> <sup>c</sup>		A			A			B		
										

<sup>a</sup> Average shear rate during blending:  $\dot{\gamma} = 25\text{s}^{-1}$

<sup>b</sup> Average shear stress during blending:  $\tau = 2.7 \cdot 10^4 \text{ Pa}$

<sup>c</sup> In all cases HDPE is the matrix phase

The development of a composite droplet morphology where PMMA encapsulates PS in Blend 3, however, is time dependent (Figure 5.5). This is probably due to the high H-PS viscosity rather than a high H-PS/H-PMMA dispersed phase viscosity ratio, since as discussed above, an extreme variation in the shell/core viscosity ratio does not result in any changes in core/shell encapsulation for Blend 2. The time dependent effect could be explained by the need for a long intensive mixing period to shear off material from the highly viscous H-PS particles.

An argument based on the absolute viscosity of the phases could also be used as a potential explanation for H-PMMA encapsulating H-PS in Blend 3. Since H-PS is so viscous, it could be incapable of encapsulating H-PMMA. The time dependence results shown in Figure 5.5 however, unambiguously demonstrate that the dynamic equilibrium morphology for Blend 3 is a composite droplet where PMMA encapsulates PS. As the time of mixing is increased, there is a much more complete encapsulation of PMMA about PS. If the high viscosity of the PS was hindering its capability to encapsulate PMMA then the opposite effect would have been observed with time of mixing.

The annealing experiment for Blend 3 under quiescent conditions reported in the results section is also very informative. Figure 5.7 indicates for Blend 3 that an inversion of the encapsulating material occurs and that the most stable morphology after annealing is clearly that of PS encapsulating PMMA. The PS particles are clearly shown to migrate to the HDPE/PMMA interface despite the difficult conditions of a high PMMA viscosity and the low PS/PMMA interfacial tension.

Cheng *et al.* [24] reported on the morphological study of ternary systems where one of the components is composed of rigid non-deformable particles. Such a study is interesting in the current context since a rigid sphere can be taken as the case of infinitely high viscosity. The rigid dispersed spheres were composed of highly crosslinked methacrylated butadiene-styrene (MBS). These particles were blended with



polycarbonate (PC) as the major component and polystyrene (PS) as the second minor phase. These authors showed that the rigid MBS particles become trapped at the PC-PS interface by surface forces, as predicted by a surface energy analysis model. There was no tendency whatsoever for the low viscosity PS to encapsulate the rigid MBS particles.

Considering all of the above it appears clear that interfacial energy reduction is the main driving force controlling encapsulation effects and that the viscosity ratio and the absolute viscosity have little influence on encapsulation phenomena in composite droplets.

However, the static interfacial energy reduction model fails to predict the composite droplet morphology where PMMA encapsulates PS observed for Blend 3 (Table 5.4).

#### 5.4.3 A Conceptual Dynamic Interfacial Energy Model

Currently, the models developed to predict the morphology in composite droplet ternary blends have only considered the static interfacial tension. However, Van Oene has demonstrated that the interfacial tension under the conditions of dynamic flow can be quite different from the static one (Eq. 5.3). Using a conventional definition of normal stress differences, it can easily be shown that equation 5.3 deals with the first normal stress difference  $N_1$ , instead of the second normal stress difference  $N_2$ , as proposed by Van Oene [15]. Thus, this equation qualitatively shows that when the difference in the first normal stress difference of the droplet phase and the matrix is positive, then the elasticity acts under shear conditions as an additional interfacial tension. In the opposite case, when the elasticity of the droplet phase is smaller than that of the matrix, the interfacial tension is reduced under shear. The influence of elasticity will be considered here by introducing a dynamic interfacial tension term taken from the Van Oene equation in the surface energy model developed by Guo *et al.* [5]. Equations 5.6 to 5.8 become

$$(\sum A_i \sigma_{ij})_{PS/PMMA} = 4\pi R_c^2 \left[ \sigma_{PS/PE}^0 + \frac{R_c}{6} (N_{1,PS} - N_{1,PE}) \right] + 4\pi R_i^2 \left[ \sigma_{PMMA/PS}^0 + \frac{R_i}{6} (N_{1,PMMA} - N_{1,PS}) \right] \quad (5.9)$$

$$(\sum A_i \sigma_{ij})_{PMMA/PS} = 4\pi R_c^2 \left[ \sigma_{PMMA/PE}^0 + \frac{R_c}{6} (N_{1,PMMA} - N_{1,PE}) \right] + 4\pi R_i^2 \left[ \sigma_{PS/PMMA}^0 + \frac{R_i}{6} (N_{1,PS} - N_{1,PMMA}) \right] \quad (5.10)$$

$$(\sum A_i \sigma_{ij})_{PS-PMMA} = 4\pi R_i^2 \left[ \sigma_{PS/PE}^0 + \frac{R_i}{6} (N_{1,PS} - N_{1,PE}) \right] + 4\pi R_c^2 \left[ \sigma_{PMMA/PE}^0 + \frac{R_c}{6} (N_{1,PMMA} - N_{1,PE}) \right] \quad (5.11)$$

It needs to be underlined that the major difficulty with dynamic interfacial tension is the lack of an accurate theory for its estimation. This approach is used here to indicate the tendencies that would be predicted from a consideration of elastic effects, but should not at this point be considered as a detailed model prediction.

The estimated values of the dynamic interfacial energies of Blend 1, 2 and 3 for phase structures A and B are calculated by using equations 5.9 and 5.10 and are shown in Table 5.4 at a constant shear rate and a constant shear stress. Negative values of the dynamic interfacial tension were taken as zero to be consistent with thermodynamic considerations. No significant changes between the predicted morphologies using a constant shear rate or a constant shear stress approach is observed, except in the case of Blend 2. One should note that the range of values of  $N_1$  at a given shear stress are reduced compared to those observed at the corresponding shear rate, and thus this tends to reduce the effect of the dynamic part of the interfacial tension.

Considering all of the above, the preferred structure (A or B in Figure 5.1) according to the different model predictions for each of the three blend systems is shown in bold characters in Table 5.4. The dynamic interfacial energy analysis predicts the engulfing of PMMA by PS for Blend 1, as was predicted by the static interfacial energy analysis. The dynamic interfacial analysis also predicts that PMMA will encapsulate PS in Blend 3. For Blend 2, depending on the use of a constant shear rate or a constant shear stress, the dynamic interfacial energy approach predicts encapsulation of the PS by PMMA or encapsulation of the PMMA by PS, respectively.

The use of the constant shear stress for the elasticity values results in encapsulation predictions, which correlate with the observed morphologies for all three blend systems.

The results presented here strongly indicate that encapsulation phenomena in composite droplets is dominated by surface free energy considerations and that the dynamic interfacial tension needs to be taken into account. There is also a clear need for a more refined development of the relationship of interfacial tension to component elasticity.

## 5.5 Conclusion

This study examines the influence of the molecular weight of the dispersed phase components on encapsulation effects in the composite droplet phase for a ternary blend composed of PS and PMMA dispersed in HDPE. Three different blends were prepared and the results clearly show that depending on the molecular weight of the PS and PMMA, PS could be made to encapsulate PMMA (Blends 1 and 2) and PMMA could also be made to encapsulate PS (Blend 3). Time of mixing experiments indicate that all three of the above structures exist in dynamic equilibrium during melt mixing.

Arguments based on the effect of viscosity ratio or the absolute viscosity of the phases do not explain the above results. Furthermore, when the PMMA shell/PS core structure from Blend 3 was subjected to static annealing at high temperature, the PS core is shown to migrate to the shell position. This reversal of the core/shell phases during annealing is a clear proof that interfacial energy considerations dominate over viscous forces in composite droplet formation. However, the well-known predictive models for encapsulation in composite droplets, based on the estimation of spreading coefficients from static interfacial tension or the estimation of static interfacial free energy, can under no conditions predict the encapsulation of PMMA around PS in a HDPE matrix. Since the interfacial tension between components in dynamic flow can be quite different from the static interfacial tension, a modified interfacial energy

equation, incorporating the Van Oene estimation of dynamic interfacial tension, was developed as a conceptual model. It is found that this approach is able to reasonably explain the encapsulation behavior observed for the three blend systems.

## 5.6 Acknowledgment

The authors would like to thank M.C. Heuzey and H.P. Schreiber for fruitful discussions.

## 5.7 References

- [1] Torza, S. and Mason, S. G. *J. Colloid Sci.* **1970**, 33(1), 67
- [2] Favis, B. D. and Chalifoux, J.P. *Polymer* **1988**, 29, 1761
- [3] Favis, B. D.; Lavalée, C.; Derdouri, A. *J. Mater. Sci.* **1992**, 27, 4211
- [4] Hobbs, S.Y.; Dekkers, M.E.J. and Watkins, W.H. *J. Materials Sci.* **1988**, 23, 1219
- [5] Guo, H.F.; Packirisamy, S.; Gvozdic, N.V. and Meier, D.J. *Polymer* **1997**, 38, 785
- [6] Legros, A.; Favis, B.D.; Carreau, P. and Michel, A. *Polymer* **1997**, 38, 5085
- [7] Nemirovski, N.; Siegmänn, A; Narkis, M. *J. Macromol. Sci.-phys.* **1995**, B34(4), 459
- [8] Gupta, A.K. and Srinivasan, K.R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 47, 167
- [9] Hemmati, M.; Nazokdast, H. and Panahi, H.S. *J. Polym. Sci.* **2001**, 82, 1129
- [10] Luzinov, I., Pagnouille, C. and Jérôme, R. *Polymer* **2000**, 41, 7099
- [11] Elmendorp, J. J. and Maalcke, R. J. *Polym. Engng. Sci.* **1985**, 25(16), 1041
- [12] Ghodgaonkar, P.G. and Sundararaj, U. *Polym. Engng. Sci.* **1996**, 36, 1656
- [13] Levitt, L.; Macosko C. and Pearson, S. *Polym. Engng. Sci.* **1996**, 12, 1647
- [14] Migler, K.B. *J. Rheol.* **2000**, 44(2), 277
- [15] Van Oene, H. *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, 40, 448
- [16] Marquez, L.; Quijano, J.; Gaulin, M. *Polym. Engng. Sci.* **1996**, 36, 2556

- [17] Cox, W. P. and Merz, E. H. *J. Polym. Sci.* **1958**, 28, 619
- [18] Laun, H.M. *J. Rheol.* **1986**, 30(3), 459
- [19] Reignier, J. and Favis, B.D. *Macromolecules* **2000**, 33, 6998
- [20] Arashiro, E.Y. and Demarquette, N.R. . *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 74, 2423
- [21] Ellingson, P.C.; Strand, D.A.; Cohen, A.; Sammler, R.L. and Carriere, C.J. *Macromolecules* **1994**, 27, 1643
- [22] Kamal, M.R.; Lai-Fook, R. and Demarquette, N.R. *Polym. Engng. Sci.* **1994**, 34(24), 1834
- [23] Fetters, L.J.; Lohse, D.J.; Milner, S.T.; Graessley, W.W. *Macromolecules* **1999**, 32, 6847
- [24] Cheng, T. W.; Keskkula, H. and Paul, D. R. *Polymer* **1992**, 33, 1606

## **CHAPITRE VI**

### **CORE-SHELL STRUCTURE AND SEGREGATION EFFECTS IN COMPOSITE DROPLET POLYMER BLENDS**

Nous avons étudié au chapitre V l'influence des propriétés viscoélastiques des différentes phases dispersées sur l'encapsulation dans la goutte composite. En particulier, nous avons vu que la structure de la goutte composite est de type cœur de PMMA/peau de PS pour les systèmes HDPE/L-PS/H-PMMA et HDPE/L-PS/L-PMMA. Autrement dit, changer les propriétés viscoélastiques du cœur de la goutte composite n'affecte pas l'encapsulation. Mais peut-on en dire autant de la structure interne de la goutte composite? Les propriétés viscoélastiques du cœur influencent-elles les effets de ségrégation cœur/peau? Pour réaliser cette étude, nous avons concentré nos efforts sur les mélanges 1 et 2 du chapitre V, c'est-à-dire dans lesquels seule la masse moléculaire du cœur de PMMA est modifiée. Grâce à une étude microscopique directe du procédé de formation de la peau des gouttes composites et à une étude quantitative de la taille des gouttes composites, nous essayerons de relier les différentes étapes de formation de la structure cœur/peau et la taille des gouttes composites.

Cet article a été soumis au journal : «*AIChE Journal*»

## Core-Shell Structure and Segregation Effects in Composite Droplet Polymer Blends

*Joël Reignier and Basil D. Favis*

*CRASP, Dept. of Chemical Eng., Ecole Polytechnique, Montreal, QC H3C 3A7  
Canada*

### Abstract

This study treats the issue of core/shell morphology formation within the dispersed phase for composite droplet polymer blend systems comprised of a high density polyethylene matrix, polystyrene shell and different molecular weights of poly(methyl methacrylate) core material. The blends were prepared in the melt using an internal mixer and the morphology was analyzed by electron microscopy. Changing the viscoelastic properties of the core in the dispersed phase dramatically influences PS-PMMA segregation effects within the dispersed composite droplet itself. A high molecular weight PMMA core is shown to contain a large quantity of occluded PS inclusions while the low molecular weight PMMA results in a perfectly segregated PS shell and PMMA core. This phenomena was attributed to the high viscosity of the high molecular weight PMMA. Using this latter system, a direct microscopic study of the process of shell formation demonstrates unambiguously that under conditions of perfect segregation, the onset of complete shell formation corresponds to a shell thickness which is close to two times the radius of gyration of polystyrene. Thus, the thinnest possible shell in such a system possesses a molecular-scale thickness. The system with the high molecular weight PMMA core demonstrates an onset of complete shell formation which is displaced to higher concentrations due to the poor segregation effect. By counterbalancing the effects of viscosity ratio and interfacial effects on the composite droplet size, it is possible to generate perfectly segregated core-shell

dispersed phase morphologies of almost identical size with a controlled shell thickness ranging from 40 to 300 nm.

## 6.1 Introduction

The vast majority of the polymer blend literature is related to the study of a pure dispersed phase in matrix system. Another type of structure known as a composite droplet is used to specifically describe the case of a dispersed phase which contains another immiscible polymeric phase. Although very few papers have been dedicated to the examination of such materials, their existence has been known for some time in emulsion systems (Torza and Mason, 1970). Their study using as-polymerized components is of great potential since they indicate a possible route towards next generation polymer blends where the dispersed phase itself can be controlled as a discrete polymer blend. This approach should clearly allow for a more sophisticated control over the final physical properties of the blend material.

The internal structure within a composite droplet for ternary systems can exhibit different types of morphologies (Figure 6.1). Hobbs *et al.* (1998) reported one minor component encapsulating another with a core-shell morphology. Luzinov *et al.* (1999) introduced the term multicore structure to describe the case where several subinclusions of one minor phase are embedded in a larger particle of the second minor phase. In some cases, several authors (Reignier and Favis, 2000; Luzinov *et al.*, 1999) reported the presence of shell subinclusions in the core of the composite droplet.



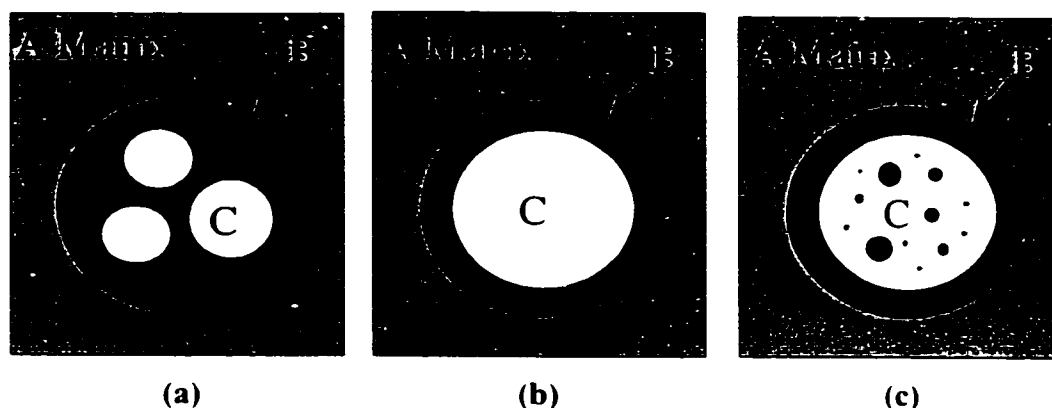


Figure 6.1: Schematic illustrations of the potential morphologies of a B/C composite droplet in an A matrix: (a) subinclusions of C in a larger domain of B; (b) layered particle with B shell around C core; (c) core-shell structure with shell subinclusions within the core.

In binary systems, the presence of subinclusions within the minor phase domains is frequently seen but rarely discussed. The formation of composite droplet structures in binary polymer blends is valuable as it provides a basis for understanding morphology control of the composite droplet structure in ternary systems and a review of composite droplet formation in binary blends is given below. In some cases, subinclusion formation is related to viscous effects (Favis and Chalifoux, 1988; Favis *et al.*, 1992), elastic effects (Van Oene, 1972) or both (Berger *et al.*, 1984). Favis *et al.* (1992) showed that a composite droplet structure could be generated for a 50/50 (vol.%) incompatible binary blend of polypropylene (PP) and polycarbonate (PC) after melt blending near the phase inversion region, as well as at lower PC concentration (volume fraction=0.25) by selectively imposing phase inversion and controlling the time of mixing. That system consisted of a PP matrix and PP subinclusions within the more viscous PS dispersed phase. Increasing the viscosity of the dispersed phase (PC) was found to improve the retention of subinclusions with mixing time. In that same work it was shown that stable subinclusion formation in a binary system could be

achieved by combining phase inversion with strong interfacial interactions between the two phases comprising the dispersed phase.

In a classic paper, Van Oene (1972) showed that, under conditions of dynamic flow, the elasticity differences between the phases in a binary blend can contribute to the interfacial tension. His work underlines that a different interfacial tension exists under conditions of dynamic flow and that this dynamic interfacial tension can be quite different from the static one. When the matrix is more elastic than the dispersed phase the dynamic interfacial tension is lower than the static case. The complementary binary blend results in a system with higher dynamic interfacial tension. Van Oene treated the spontaneous development of subinclusions of the matrix phase in minor phase domains by using this same thermodynamic reasoning and made a calculation of the free energy during flow, taking into account both the number of composite droplets (those containing subinclusions), the number of inclusions inside the composite droplets and elastic effects. At equilibrium during steady-state flow, the morphology should be depicted by the minimum positive free energy. When the elasticity of the droplet exceeds that of the matrix, the free energy is always positive and is at a minimum when the number of inclusions inside the composite droplets equals zero. Hence, no subinclusions appear under these conditions. However, when the elasticity of the matrix is larger than that of the droplet, subinclusion formation is possible for a dispersed phase radius greater than a critical value. Surprisingly, in that last case, the formation of subinclusions arises only to obtain a positive value of free energy during flow (otherwise, the formation of droplet of the dispersed phase is not stable). This author presented experimental evidence that formation of subinclusions results from elasticity of the components and concluded that for any polymer pair, composite droplets can only be formed by the less elastic phase, but not the other (no matter which component is the minor phase) since this results in a diminution of the overall surface free energy.

Berger *et al.* (1984) investigated mixtures of different poly(ethylene terephthalate)s with polyamide-6. In particular, they treated the presence of

subinclusions of the PET matrix in the PA-6 dispersed phase. When the elasticity of the matrix exceeds that of the droplets, inclusions of the matrix phase are possible in the droplet phase only for large droplets. Furthermore, when the elasticity of the matrix is only slightly greater than that of the dispersed droplet, the elastic effects are negligible and subinclusion formation in that case is considered to be a result of the high viscosity ratio ( $p=3.7$ ).

In ternary blends, several authors interpret the presence of shell subinclusions in the core of the composite droplet as a phenomenon reminiscent of the tendency of the core phase to envelop the other minor phase at compositions of the core component higher than the theoretical composition of phase inversion. Luzinov *et al.* (1999) investigated the morphology of ternary polystyrene/styrene-butadiene rubber/polyethylene (PS/SBR/PE) blends at a constant content of the major component (PS: 75 wt.%) while changing the weight ratio of the minor constitutive polymers. They noticed the presence of SBR subinclusions in the PE dispersed phase (PS is the matrix) at PE contents close to and higher than the theoretical composition of phase inversion for SBR/PE binary blends. It should be pointed out that although the above system is a composite droplet type morphology it falls into a special category since it is just an extension of a typical compatibilized ternary system. Such a system also results in a significant level of interpenetration of each block into the respective pure phases. In another approach, the same trends were also observed by Reignier and Favis (2000) for a HDPE/PS/PMMA ternary blend (three immiscible polymers with no interpenetrating structure). Since some mechanical properties, such as impact strength, of these polymer blend materials depend critically on the internal structure of core-shell particles (number of subinclusions within the core, shell thickness) (Gupta and Snirivasan, 1993), understanding and controlling the morphology of these complex microstructures is of considerable interest.

It is clear from the above work that the state of art related to understanding and controlling the internal morphology of composite droplet structures is still in its pioneering stage.

This is the third paper in a series on composite droplet morphologies in polymer blends (Reignier and Favis, 2000; Reignier and Favis<sup>a</sup>). Reignier and Favis (2000) developed characterization techniques and examined a wide range of phenomena related to composite droplet formation for a ternary blend composed of PS and PMMA dispersed in HDPE. In particular, it is shown that all the PMMA in the blend system is present as subinclusions in the PS dispersed phase and that this complex morphology forms within the first minute of mixing and remains stable thereafter. The second paper focused on the influence of the molecular weight of the dispersed phase components on encapsulation effects in the composite droplet phase for PE/PS/PMMA ternary blends. Current models used for predicting encapsulation effects and composite droplet formation in ternary systems (based on static interfacial tension) predict in all cases that PS will encapsulate the PMMA. An unexpected encapsulation of PS by PMMA was observed in one case and was explained by developing a new conceptual model based on dynamic interfacial tension. Calculations based on the dynamic interfacial tension model, using elasticities, based on constant shear stress, were able to account for all of the observed encapsulation effects in that work.

The purpose of this study is to carry out a detailed work related to understanding and controlling the internal structure of composite droplets during melt mixing. Through a detailed study of the influence of the core phase viscosity and its influence on the process of shell formation a number of questions will be addressed. What are the principal parameters related to core/shell formation? Are core/shell segregation effects an issue and can they be controlled? What is the smallest possible shell that can be formed? To what extent can the shell thickness and hence the

core/shell morphology be controlled? What are the breadth of potential structures possible?

## 6.2 Experimental Procedures

### 6.2.1 Materials

The high density polyethylene was 4352 N and the polystyrene was 615 APR, both obtained from Dow. The high molecular weight poly(methyl methacrylate) (H-PMMA) was IRD-2 obtained from Rohm & Haas and the low molecular weight poly(methyl methacrylate) (L-PMMA) was 20033-6 obtained from Aldrich. A small amount (0.2 weight %) Irganox B225 antioxidant was added to the mixture to reduce the thermal oxidation of polyethylene. Some of the characteristics of the resins are summarized in Table 6.1.

**Table 6.1: Material characteristics**

	Mw <sup>a</sup>	Mn <sup>a</sup>	Melt	Density <sup>b</sup>		$\eta^* \times 10^{-3}$		$N_1 \times 10^{-4}$	
	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$	Index <sup>b</sup>	g/cm <sup>3</sup> at		Pa.s		Pa	
	g/mol	g/mol	ASTM g/10min	20°C	200°C	at 200°C		at 200°C	
						$\dot{\gamma}^d$	$\tau^e$	$\dot{\gamma}^d$	$\tau^e$
<b>HDPE</b>	79	24	4	0.96	0.75	1.2	1.2	2.2	2.2
<b>PS</b>	290	141	15	1.04	0.97	1.7	2.6	11	5.1
<b>H-PMMA</b>	76.5	46.8	5.5	1.19	1.0 <sup>c</sup>	7.1	26	53	2.2
<b>L-PMMA</b>	11.9	7.8	—	—	1.0	0.04	0.04	0.02	0.6

<sup>a</sup> Measured by GPC

<sup>b</sup> Obtained from suppliers

<sup>c</sup> At 230°C

<sup>d</sup> Average shear rate during blending:  $\dot{\gamma} = 25s^{-1}$

<sup>e</sup> Average shear stress during blending:  $\tau = 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$

### 6.2.2 Mixing

Melt mixing was carried out in a Haake Rheomix 600 batch mixer with a Haake System 90 drive operating at 200°C and 50 rpm. Using an empirical technique developed by Marquez *et al.* (1996), the average shear rate in the mixer was estimated to about 25 s<sup>-1</sup> with the HDPE matrix. Pellets of the components and antioxidant were premixed by hand in the cup before introduction into the mixer. The mass of material added to the mixer was chosen so that a constant volume of roughly 50 cm<sup>3</sup> was achieved for each sample, based on the density measurement at 200°C. After mixing for the required time, the mixer drive was stopped and the front plate was removed, samples were cut from the mass and dropped directly into a bath of cold water, in order to freeze in the morphology.

### 6.2.3 Rheological Analysis

Rheological characterization of the different polymers was carried out using a Rheometric Scientific constant stress rheometer (SR 5000). The experiments were performed in parallel-plate geometry with a gap of about 1.4 mm under a nitrogen atmosphere at a temperature of 200°C. An oscillation mode at 0.1 Hz frequency was used to control the stability of the raw materials. A stress sweep was also performed to define the region of linear viscoelasticity. The dynamic mode was used to measure the complex viscosity ( $\eta^*$ ), the storage and loss moduli ( $G'$ ,  $G''$ ) as a function of frequency. Isothermal frequency sweep tests for the L-PMMA were carried out at various temperatures (170, 180, 190 and 200°C). By using time-temperature superposition, a master curve could be drawn at 200°C, which is the reference temperature.

The viscosity and the first normal stress difference in steady shear flow were estimated via empirical relations (Cox and Merz, 1958; Laun, 1986) and verified at low shear rates.

Since some debate still exists concerning the use of a constant shear rate or a constant shear stress in the comparison of the rheological characteristics of multiphase systems, both approaches are used in this study.

The viscosity and the first normal stress difference for each of the pure melt components are plotted as a function of the shear rate in Figure 6.2. In the region of shear rate corresponding to the average shear rate estimated during blending ( $\dot{\gamma} \cong 25\text{s}^{-1}$ ), PS and HDPE have almost the same viscosity. However, the H-PMMA is much more viscous than the other components for the whole range of shear rates, whereas the L-PMMA is much less viscous. The ranking of first normal stress difference is  $N_{1,H-PMMA} > N_{1,PS} > N_{1,HDPE} > N_{1,L-PMMA}$ .

Figure 6.3 shows the viscosity and the first normal stress difference for the raw materials used as a function of shear stress. In the region of shear stress generated during mixing with the HDPE matrix ( $\tau = 2.7 \cdot 10^4$  Pa), it is observed that the value of  $N_{1,H-PMMA}$  becomes similar of that of the HDPE matrix. However, no significant difference appears when the viscosity of the homopolymers is compared to Figure 6.2.

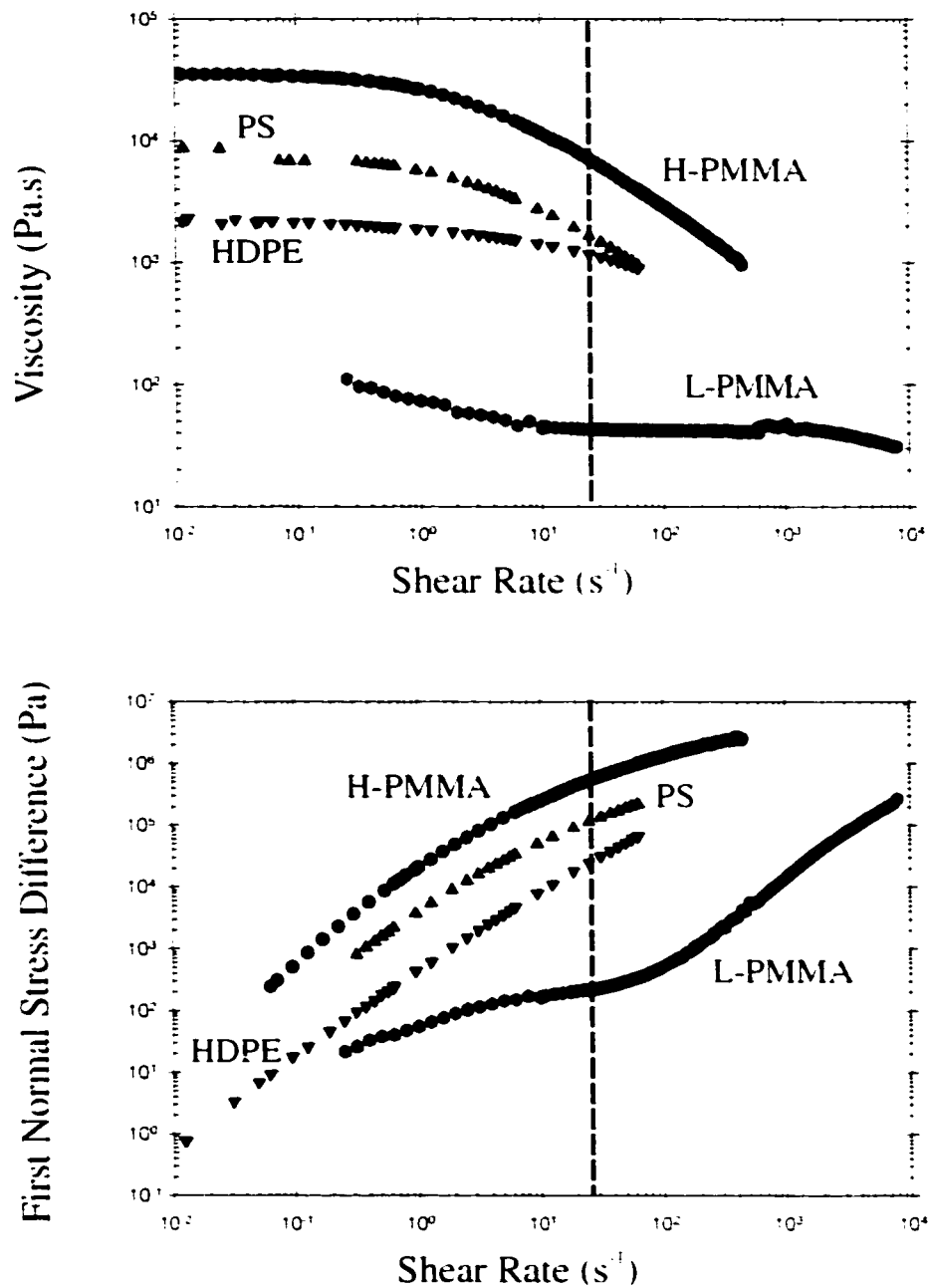


Figure 6.2: Viscosity and first normal stress difference as a function of shear rate ( $s^{-1}$ ) at 200°C for the various homopolymers. The dashed line represents the average shear rate in the mixer.



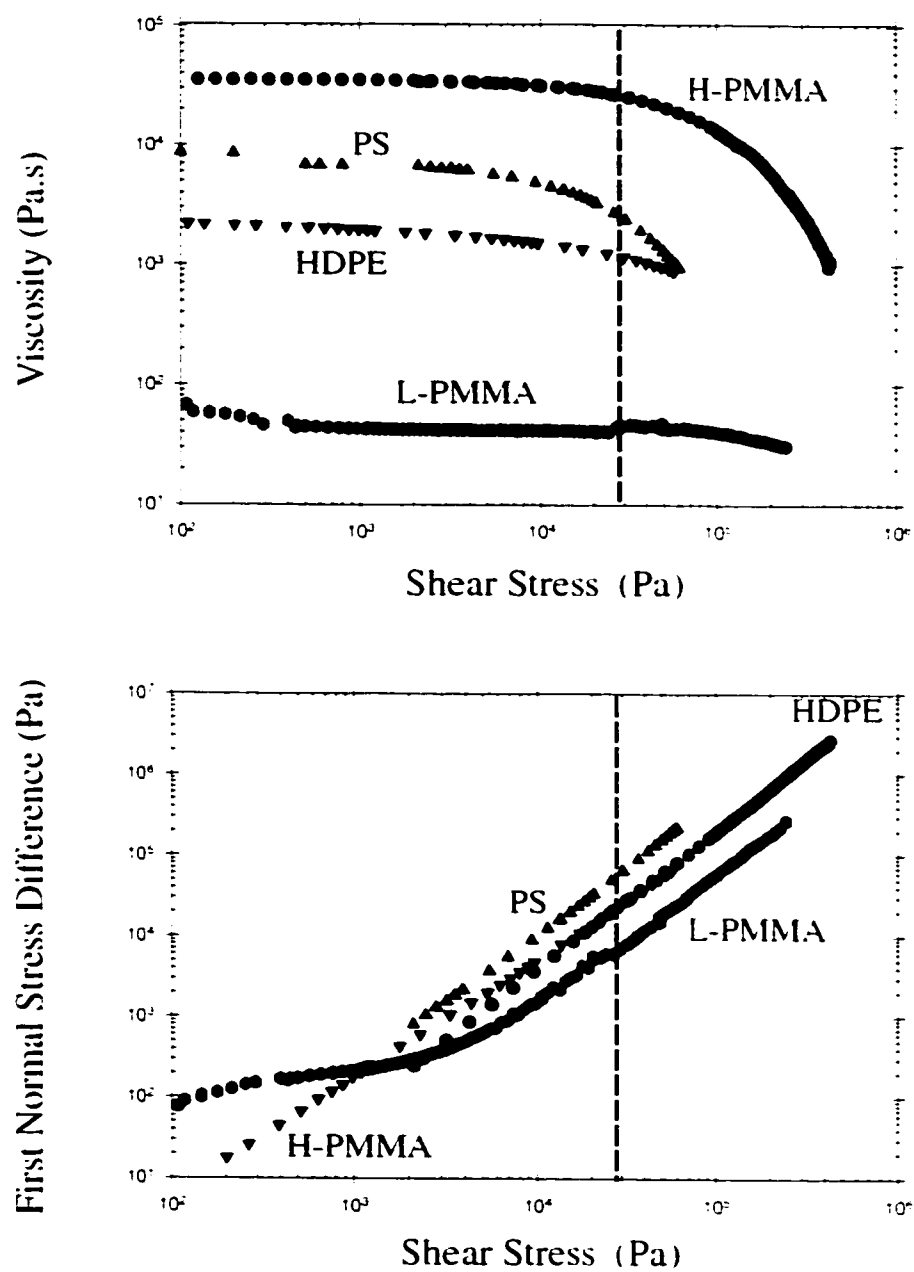


Figure 6.3: Viscosity and first normal stress difference as a function of shear stress (Pa) at 200°C for the various homopolymers. The dashed line represents the average shear stress in the mixer.

## **6.2.4 Characterization of Phase Morphology**

### **6.2.4.1 Scanning Electron Microscopy**

The specimens used to investigate the composite droplet size in the ternary blend were microtomed under liquid nitrogen to create a plane face using a Leica – Jung RM 2065 microtome equipped with a glass knife. Other samples were fractured under liquid nitrogen to observe the composite droplet structure. In both cases, the samples were also subjected to the appropriate chemical treatment to selectively dissolve one of the minor phases. Cyclohexane and acetic acid were used to extract PS and PMMA respectively, both at room temperature. After coating the desired surface with a gold-palladium alloy, the observation was carried out with a Jeol JSM 840 scanning electron microscope operated at a voltage of 10 kV.

### **6.2.4.2 Image Analysis**

A semi-automatic method of image analysis consisting of a Wacom digitalization table and a SigmaScan Pro (version 5.0.0) software was used to quantify the size and the surface fraction of the minor phase. Six fields of view and more than 1000 diameters are considered for any given point in Figures 6.7 and 6.9. Since the microtome does not necessarily cut the dispersed sphere at the widest point, a correction was applied in order to obtain the true diameter and to account for polydispersity effects (Saltikov, 1967). The volume average diameter ( $d_v$ ) was obtained in this way. The typical error for the measurement of  $d_v$  is about  $\pm 10\%$ .

### **6.2.5 Interfacial Tension Measurements**

The static interfacial tension data listed in Table 6.2 for the various polymer pairs in the ternary system were reported in a previous paper (Reignier and Favis, 2000) and were measured by the breaking thread method at 200°C with the high molecular weight PMMA. As discussed in a previous paper (Reignier and Favis<sup>4</sup>), the

interfacial tension values are not expected to change significantly when L-PMMA is used instead of H-PMMA.

**Table 6.2: Interfacial tensions for the immiscible binary systems obtained by the breaking thread method at 200°C (Reignier and Favis, 2000).**

<b>Interface (thread/matrix)</b>	<b><math>\sigma</math> (mN/m)</b>
<b>PS/HDPE</b>	5.1
<b>H-PMMA/PS</b>	2.4
<b>H-PMMA/HDPE</b>	8.6

These interfacial tension data were used to calculate the spreading coefficients listed in Table 6.3. For ternary blends of HDPE/PS/PMMA with HDPE as the matrix phase, it is predicted that PMMA particles should be completely engulfed by the PS dispersed phase.

**Table 6.3: Spreading coefficients (Reignier and Favis, 2000)**

<b>Polymer pairs</b>	<b><math>\lambda</math> (mN/m)</b>
<b>PS/H-PMMA</b>	2.9
<b>H-PMMA/PS</b>	-4.5
<b>HDPE/PS</b>	-12.7

### 6.2.6 Solvent Extraction

Selective solvent extractions of PS and PMMA in cyclohexane and acetic acid, respectively, were performed for one month at room temperature for PS/PMMA blends over the whole composition range in order to determine the point of phase inversion for

the PS/PMMA systems. Weight loss measurements were carried out to calculate the extent of continuity of PS (the same equation was used for PMMA) using the following equation:

$$\% \text{ continuity} = \frac{(\text{Weight PS}_{\text{init}} - \text{Weight PS}_{\text{final}})}{\text{Weight PS}_{\text{init}}} \times 100 \quad (6.1)$$

The maximum error is estimated at  $\pm 3$  per-cent continuity units.

## 6.3 Results and Discussion

### 6.3.1 Core-Shell Segregation Effects

Although it has been demonstrated in a previous work (Reignier and Favis<sup>4</sup>) that changing the PMMA molecular weight has no influence on the extent of composite droplet formation, it will be shown in this section that the composite droplet core molecular weight has a decisive effect on core-shell segregation effects within the composite droplet itself.

Photomicrographs reported in Figure 6.4 illustrate the influence of the core molecular weight on the evolution of the internal microstructure of the dispersed phase with decreasing PS/PMMA ratio for both 80 HDPE/20(PS/PMMA) systems. In comparing Figures 6.4a and 6.4c with Figures 6.4b and 6.4d it is clearly seen that the L-PMMA system forms a core/shell morphology at significantly lower PMMA compositions than the H-PMMA case. According to Luzinov *et al.* (1999), the transition to a core-shell structure is the result of an impeded phase inversion phenomenon within the composite droplet itself. In order to verify this point, the percent continuity as a function of composition was studied for binary blends of PS/L-PMMA and PS/H-PMMA in order to pinpoint their regions of dual-phase continuity. The continuity was determined via the selective solvent extraction of the PS and PMMA phases. The results are shown in Figure 6.5a and b and it can be seen that the region of co-continuity for both systems is centered around 50 vol.% PS. For the blend

with L-PMMA, the region of co-continuity is narrower, but no significant shift in its position is observed. It is clear that the shift in core/shell formation observed above in Figure 6.4 is not a result of a shifting region of phase inversion resulting from the different viscosities of the PMMA.

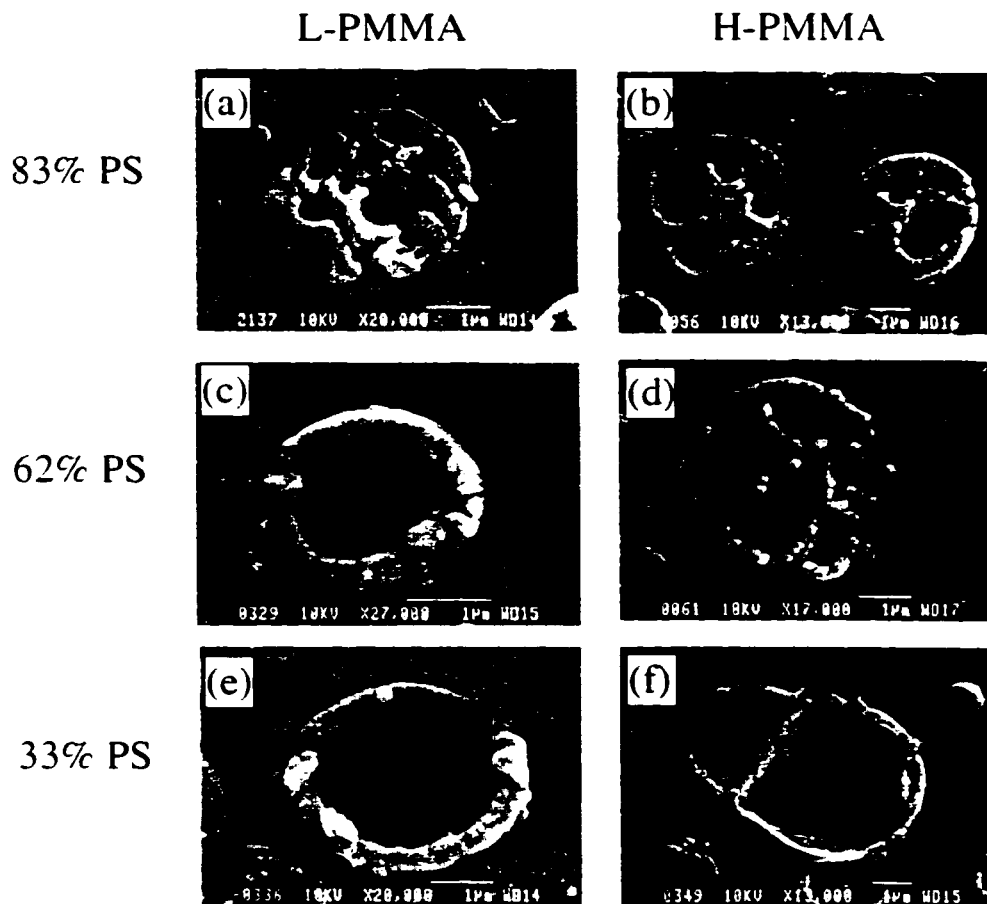


Figure 6.4: Evolution of the dispersed phase internal structure as a function of the PS content (vol.% based on the dispersed phase) for the 80(HDPE)/20(PS+L-PMMA) and the 80(HDPE)/20(PS+H-PMMA) blends. The PMMA has been etched out with acetic acid. Larger than average particles are shown in order to visually demonstrate the internal structure of the composite droplet. The white bar equals 1µm.

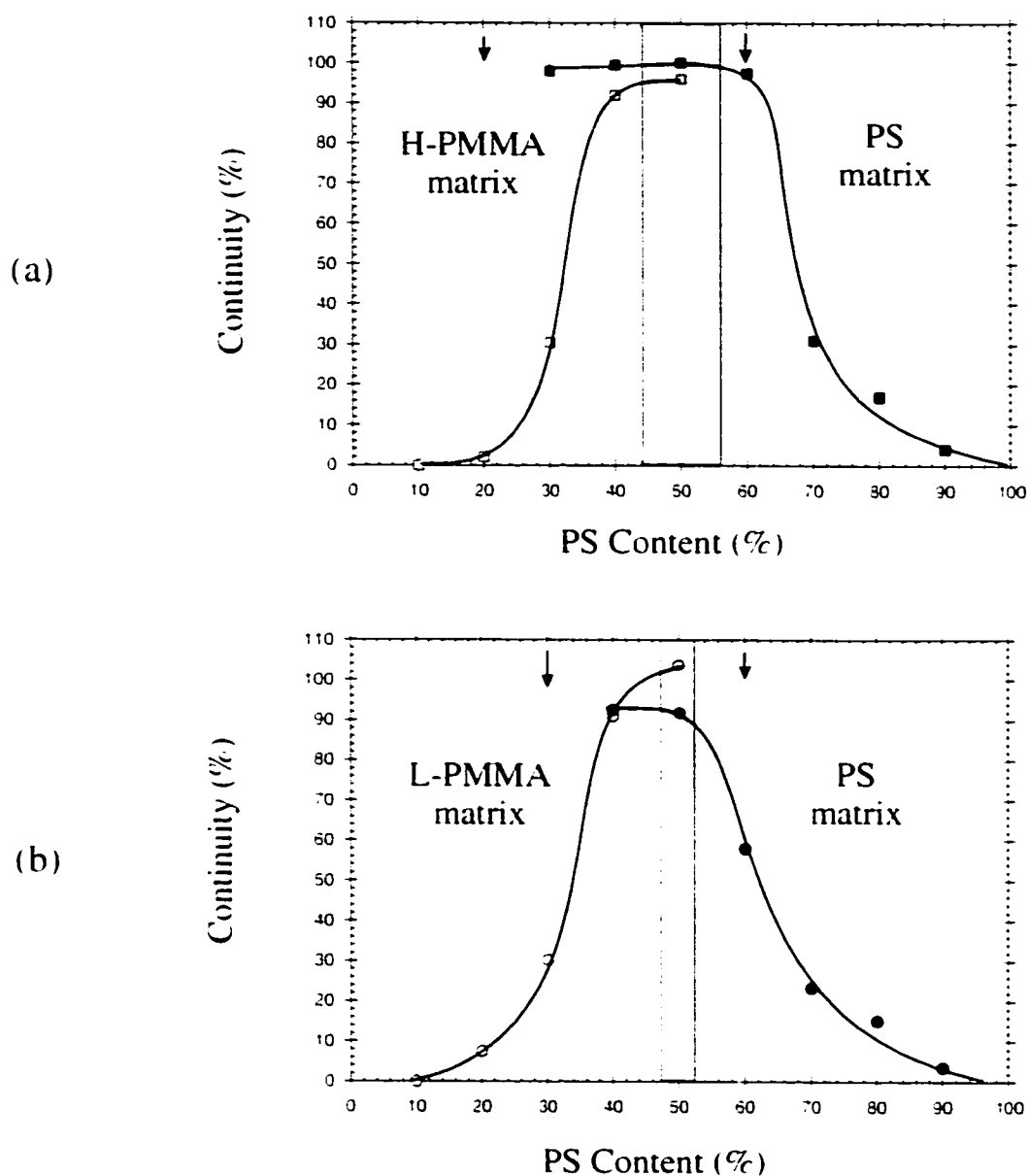


Figure 6.5: Degree of phase continuity versus composition for the (a) PS/H-PMMA and (b) PS/L-PMMA blends. The grey area corresponds to the co-continuity region. The black arrows indicate the point of disintegration of the samples after solvent extraction.

Another important feature of Figure 6.4 is the presence of small droplets attached to the inner side of the PS shell in the H-PMMA blends. This point is explored further in Figure 6.6a where the extraction of a portion of PMMA demonstrates the presence of a high content of entrapped particles in the high-MW-PMMA core. In Figure 6.6b, the microtomed surface etched for 24h with cyclohexane clearly indicates that these subinclusions are in fact PS phase material. Conversely, no occluded PS particles are observed in the low-MW-PMMA core as shown in Figure 6.6c. Lee *et al.* (1997) also demonstrated the presence of a high level of shell subinclusion material in a highly viscous core of the composite droplet. Luzinov *et al.* (1999) interpret the presence of SBR subinclusions in a PE core as a phenomenon reminiscent of the tendency of PE to envelop SBR at PE contents larger than the theoretical phase inversion (within a PS matrix). That is not a possible explanation in the present study since PS demonstrates a clear tendency to encapsulate PMMA. It is likely that these shell subinclusions are formed in the core during the initial stages of blending and are subsequently immobilized by the highly viscous H-PMMA core. The immobilization of PS subinclusions in the PMMA core is also encouraged by the relatively low PS/PMMA interfacial tension.

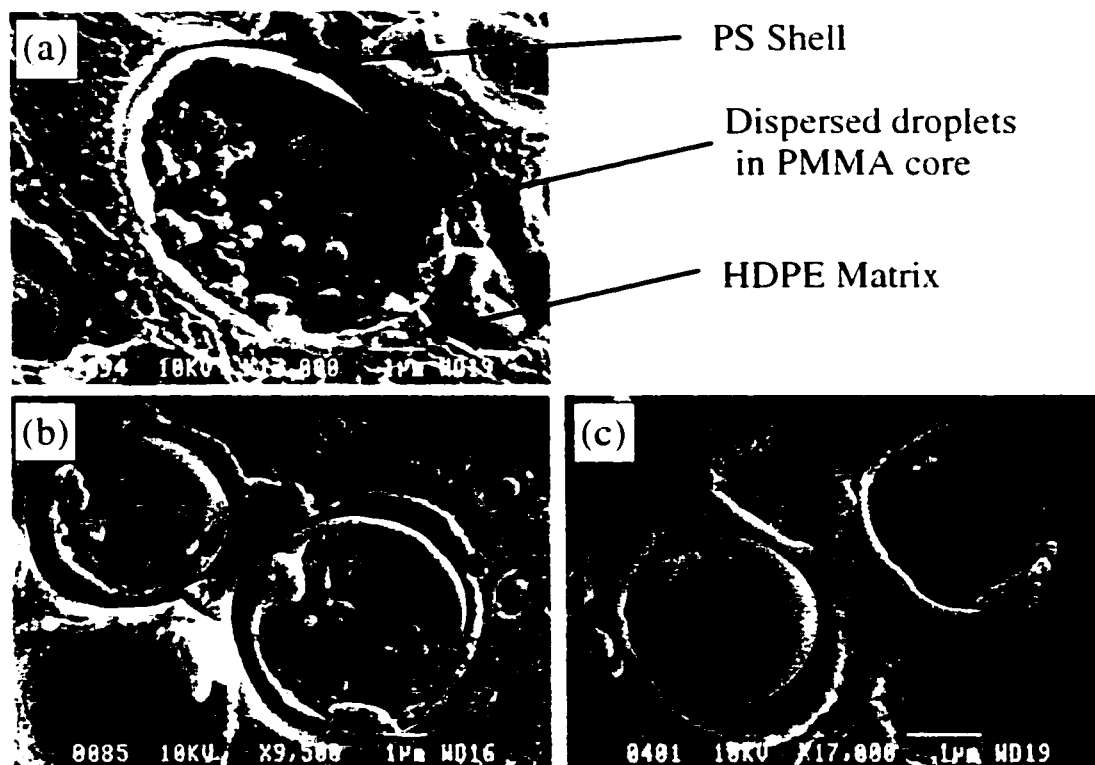


Figure 6.6: SEM micrographs of the 80 (HDPE)/20 (PS+PMMA) blends: (a) fracture surface etched with acetic acid for 2 min, 14%PS/86%H-PMMA; (b) microtomed surface etched 24h with cyclohexane, 9%PS/91%H-PMMA; and (c) microtomed surface etched 24h with cyclohexane, 9%PS/91%L-PMMA.

### 6.3.2 Process of Shell Formation

#### 6.3.2.1 Low Molecular Weight PMMA

In this part of the work, the shell formation process will be examined in detail. Initially we will focus on the blend with the low molecular weight core (L-PMMA) since this system demonstrates excellent core-shell segregation effects (i.e. there is very little entrapped PS particles in the PMMA core).



In order to study the shell formation process, an expression for the shell thickness is developed below. Using simple geometric arguments, it is possible to estimate the PS shell thickness for the case of dispersed spherical core-shell particles by measuring the composite droplet size and knowing the relative proportion of the core and shell phases. It is assumed that all the PMMA phase is in the composite droplet and that the composite droplet has a perfectly segregated core-shell structure. Thus, if  $d_v$  is the volume average diameter of composite droplet particles and  $\phi_{PS/DP}$  the volume fraction of PS (based on the dispersed phase), the PS shell thickness  $H$  is given by

$$H = \frac{1}{2}d_v \left[ 1 - \sqrt[3]{1 - \phi_{PS/DP}} \right] \quad (6.2)$$

The composite droplet size as a function of the PS shell thickness is shown in Figure 6.7. Two main factors influence the value of the composite droplet particle size obtained at different levels of PS. Firstly the PS phase plays an emulsifying effect as it situates itself between the PE and the PMMA. This tends to reduce the HDPE/PMMA interfacial tension and the particle size drops in a very similar way as a compatibilizer influences the dispersed phase size in a classical polymer blend. Secondly, replacing a low viscosity PMMA by a higher viscosity PS at the interface tends to increase the viscosity ratio between the HDPE matrix and the composite droplet. This latter effect will tend to increase the composite droplet particle size with increasing PS composition. The opposing nature of these effects on composite droplet particle size allows for the separation of interfacial tension and viscosity ratio effects as shown in Figure 6.7. That figure suggests that the full effect of interfacial tension reduction is accomplished at the minimum composite droplet particle size (14% PS) which would indicate that a complete PS layer is formed at that point. It is interesting to note that the composite droplet particle size ratio  $d_v(0\%PS)/d_v(14\%PS)$  of 1.9 is virtually the same as the interfacial tension ratio of  $\sigma_{H-PMMA/PE}/\sigma_{PS/PE}$  of 1.7. Hence, the drop in particle

size is closely matched by the drop in interfacial tension realized through the formation of a PS shell about PMMA. It has been shown in previous work (Lepers *et al.*, 1997; Liang and Favis, 1999) that there is a direct relationship between dispersed particle size and interfacial tension in the absence of coalescence. This adds further support to the hypothesis that the minimum observed at 14%PS/86%L-PMMA in Figure 6.7 corresponds to the formation of a complete PS shell.

Microscopic observations were investigated in order to visually verify this assumption. Figure 6.8 shows the morphological changes of 80(HDPE)/20(PS+L-PMMA) blends for different PS compositions. The high magnification view of the particle in Figure 6.8b reveals that the PS shell is not complete for the blend containing 5% PS. As the PS content is increased from 9 to 14% (Figure 6.8b and 6.8c respectively), the onset of complete shell formation is reached at 14%. Equation 6.2 estimates a 40 nm PS shell thickness at that concentration. This PS concentration compares well with the minimum in particle size observed in Figure 6.7.

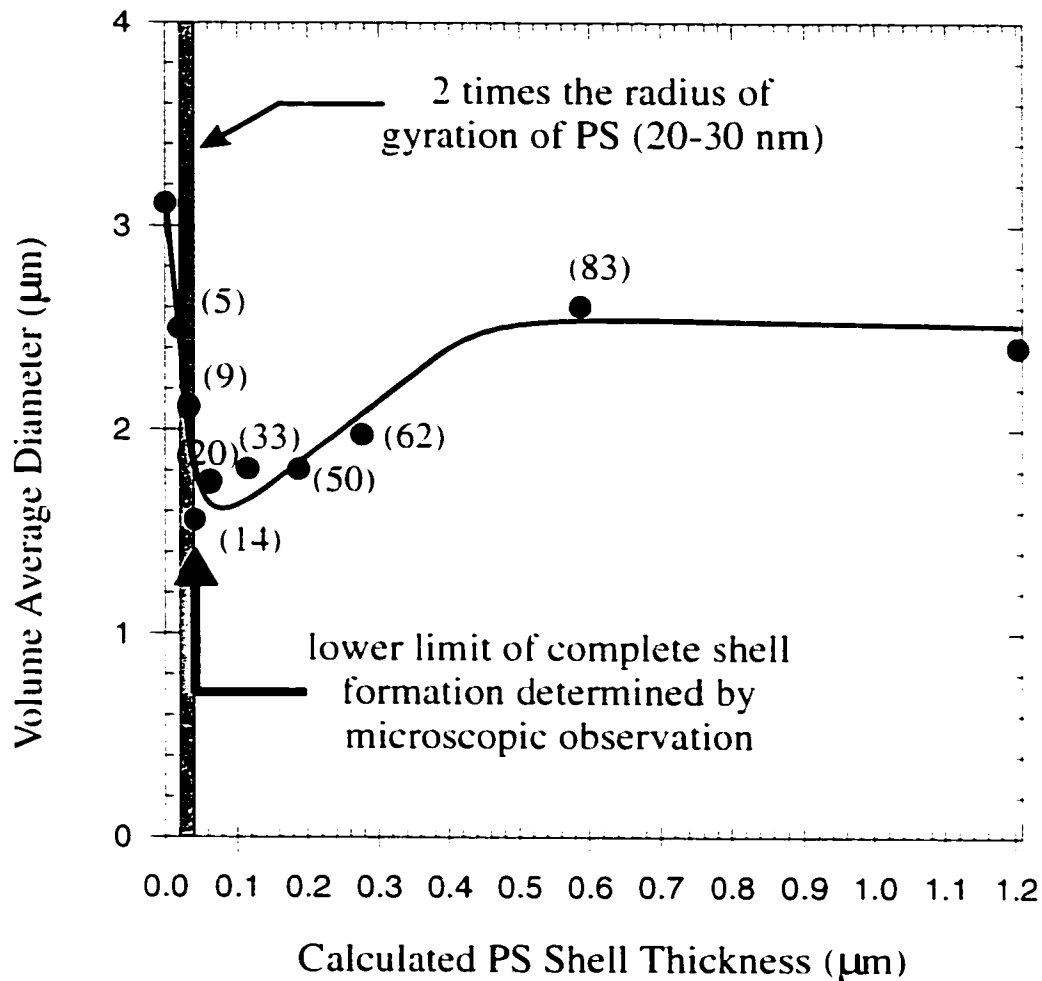


Figure 6.7: Dispersed phase size as a function of the calculated PS shell thickness for the 80(HDPE)/20(PS+L-PMMA) ternary blend. Numbers in parentheses represent the PS content based on the dispersed phase. The shell thickness is estimated from equation 6.2.

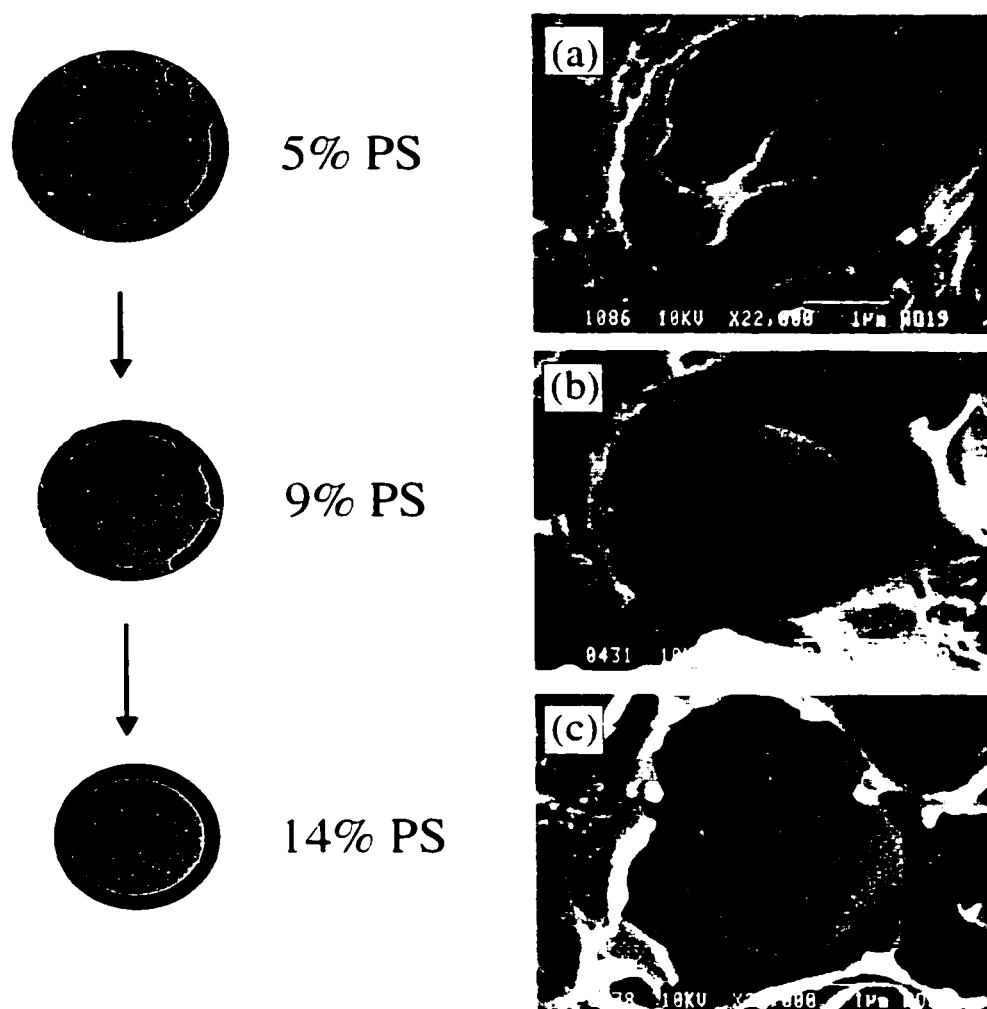


Figure 6.8: Evolution of the shell formation process with increasing PS content (vol.% based on the dispersed phase) for the 80(HDPE)/20(PS+L-PMMA) blend. In all cases the samples were fractured under liquid nitrogen. All samples were etched for 10s with acetic acid. Black and grey phases on the schematic represent the PS and the PMMA components respectively.

A comparison of actual shell thickness and calculated shell thickness from equation 6.2 can be carried out based on Figures 6.4c and 6.4e. As mentioned in the figure caption for Figure 6.4, larger than average particles are shown in order to

visually demonstrate the internal structure of the composite droplet. If a particle size of  $2.9\ \mu\text{m}$  is used for the composite droplet in Figure 6.4c, the calculated shell thickness,  $H$ , based on equation 6.2, would be about  $0.4\ \mu\text{m}$ . The measured shell thickness from Figure 6.4c is about  $0.35\ \mu\text{m}$ . The same analysis can be carried out for the particle in Figure 6.4e. In that case the calculated shell thickness value is about  $0.3\ \mu\text{m}$  whereas the actual measured thickness is about  $0.4\ \mu\text{m}$ . Thus, there is a reasonable agreement between measured and actual shell thicknesses.

Furthermore, it is possible to determine the radius of gyration of the PS macromolecule by knowing the molecular weight ( $M_n$  or  $M_w$ ) of the PS phase (Kuruta and Tsunashima, 1989). The results of this calculation gives  $R_g=10\text{-}15\ \text{nm}$  based on  $M_n$  or  $M_w$  respectively. It is remarkable that the estimated shell thickness of  $40\text{nm}$  for the minimum particle size composite droplet from Figure 6.7 compares well with two times the radius of gyration of the PS phase ( $20\text{-}30\ \text{nm}$ , represented by the grey zone). This indicates that a shell of molecular thickness can be achieved for these core/shell structures.

### 6.3.2.2 High Molecular Weight PMMA

For the case of the blend possessing a high viscosity/molecular weight PMMA core, the effect of poor PS/PMMA segregation has a dramatic effect on the efficacy of shell formation. The composite droplet particle size as a function of added PS is shown in Figure 6.9. In this case both the drop in interfacial tension and the effect of viscosity ratio act to reduce the particle size as the quantity of PS is increased. It is impossible therefore to separate out the effects of these two parameters. It can be clearly seen that the composite droplet particle size diminishes up to a concentration of about 62% PS. That value represents the point where the shell thickness is sufficiently large so that the rheological behavior of the composite droplet is essentially equivalent to that of a pure PS particle. The concept of a critical shell thickness resulting in a composite droplet

rheology equal to that of a dispersed phase composed of pure shell material is studied separately in another paper (Reignier and Favis<sup>b</sup>).

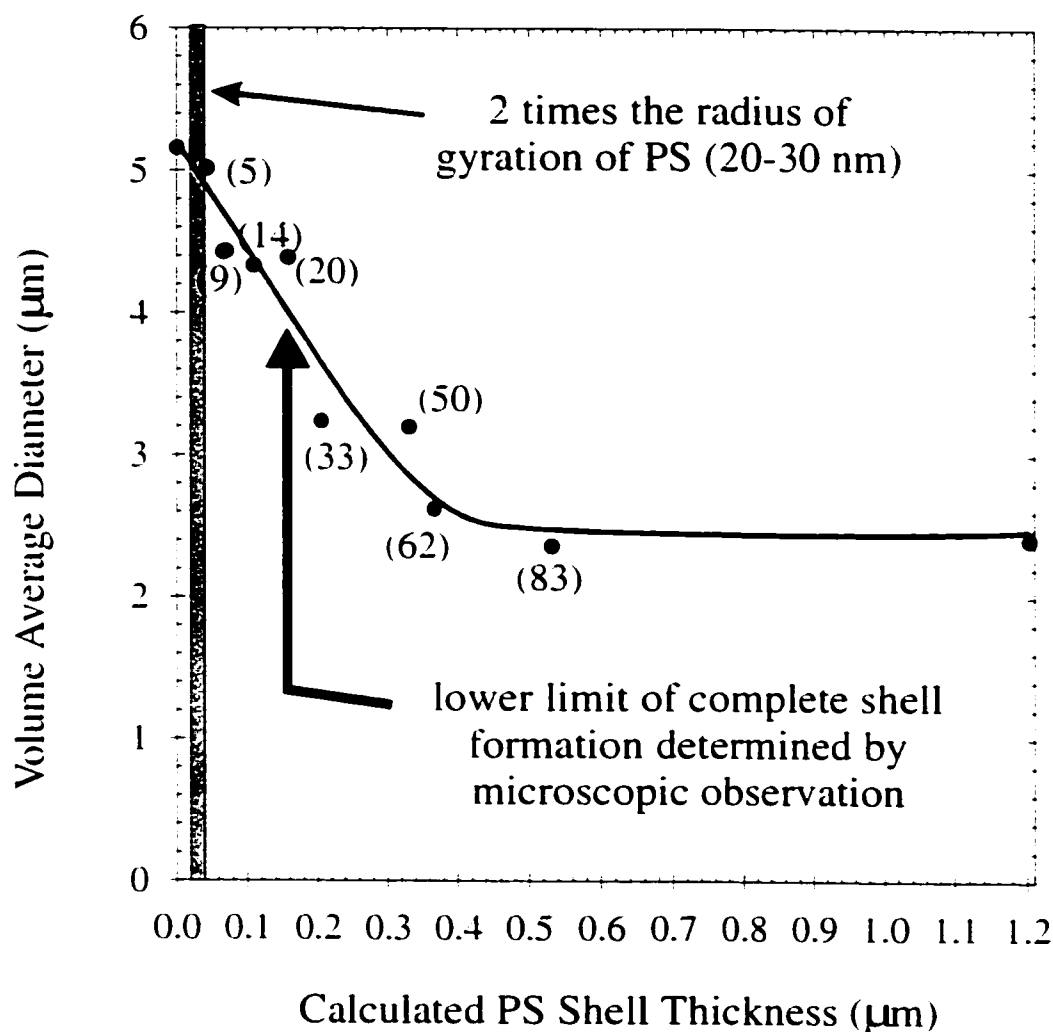


Figure 6.9: Dispersed phase size as a function of the PS shell thickness for the 80(HDPE)/20(PS+H-PMMA) ternary blend. Numbers in parentheses represent the PS content based on the dispersed phase. The shell thickness is estimated from equation 6.2.

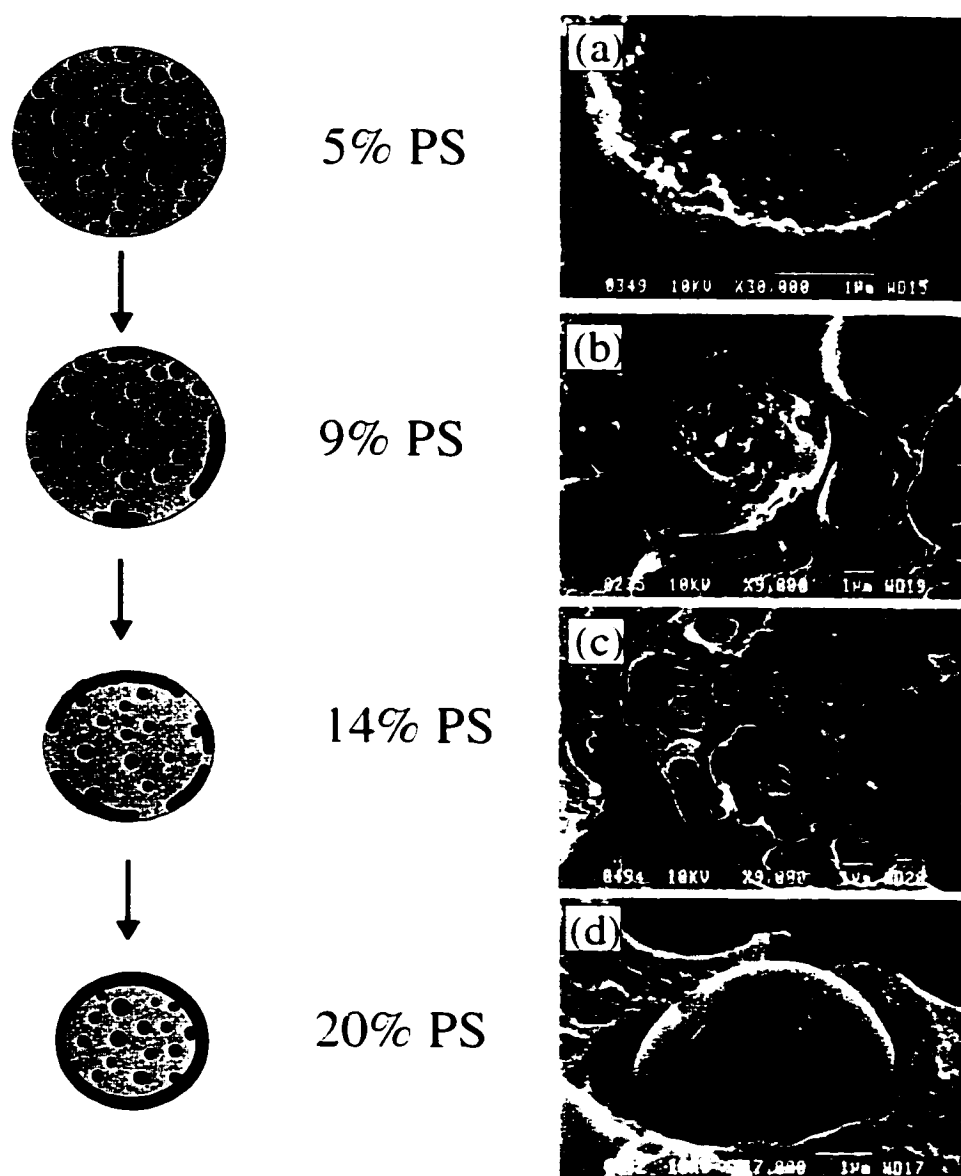


Figure 6.10: Evolution of the shell formation process with increasing PS content (vol.% based on the dispersed phase) for the 80(HDPE)/20(PS+H-PMMA) blend. In all cases the samples were fractured under liquid nitrogen. Samples (a), (c) and (d) were etched 24h with acetic acid, (b) only 1 min in order to show the internal structure. Black and grey phases on the schematic represent the PS and the PMMA components respectively.

Figure 6.10 shows the evolution of the PS shell formation for the 80(HDPE)/20(PS+H-PMMA) ternary blend with increasing PS content. At very low PS content (5%), where 100% represents the total volume of the composite droplet, only a few PS droplets are localized at the HDPE/PMMA interface (Figure 6.10a). Complete etching of the PMMA phase from the fracture surface shown in Figure 6.8b illustrates the coalescence of PS droplets into a layer that partly covers the PMMA phase. Increasing the PS content leads to a more complete PS layer. At 14% PS, only a few holes appear in the PS layer after PMMA extraction (Figure 6.10c). If enough PS is present at the interface (20%), a complete PS layer engulfs the PMMA phase to form a core-shell structure (Figure 6.10d). That value represents about 30% more PS than was observed for the system with the low viscous PMMA.

Quantitative measurement of PS shell subinclusions present in the PMMA core was investigated by measuring the surface fraction of PS shell subinclusions after extraction of the PS phase with cyclohexane. For the 80 HDPE/20(PS+H-PMMA) with a PS content of 14% (based on the composite droplet dispersed phase content), it was found that 4.8% of PS is present as subinclusions in the PMMA core, which represents about 34% of the overall PS present in the dispersed phase. This high content of PS shell subinclusions in the H-PMMA core leads to a significant decrease of the quantity of PS effectively present at the HDPE/PMMA interface and explains the delay in the formation of a complete PS shell. However, once the complete shell is formed, it is still likely of molecular scale thickness as observed for L-PMMA.

### 6.3.3 Control of the Shell Thickness from Nano to Micro Scale Levels

Based on the above work, it is possible to derive strategies to tailor the morphology of core-shell particles with a control of the shell thickness ranging from nano to micro scale levels. Figure 6.7 shows that increasing the quantity of shell material, for the L-PMMA blend system, beyond the point at which a complete shell has formed leads to an increase of the shell thickness but does not contribute to further size reduction. Rather, a slight increase of the dispersed phase size occurs because the



shell viscosity is greater than the core viscosity and this changes the rheological properties of the composite droplet. In the case of the HDPE/PS/L-PMMA ternary blends, the matrix/dispersed phase viscosity ratio progressively varied from 0.02 (PMMA/HDPE system) to 1.1 (PS/HDPE system) depending on the composition of the dispersed phase. The opposing effects of reduced interfacial tension and increasing viscosity ratio result in only a small increase in composite droplet particle size with composition once the complete PS shell has formed. For this reason it is possible to control the shell thickness of the core-shell particles through the minor phase composition ratio without substantially affecting the composite droplet particle size. Figure 6.11 illustrates in that case how perfectly segregated shell layers can be generated with thickness varying from 40 to about 300 nm. In addition, no significant change in the overall composite droplet diameters is observed.

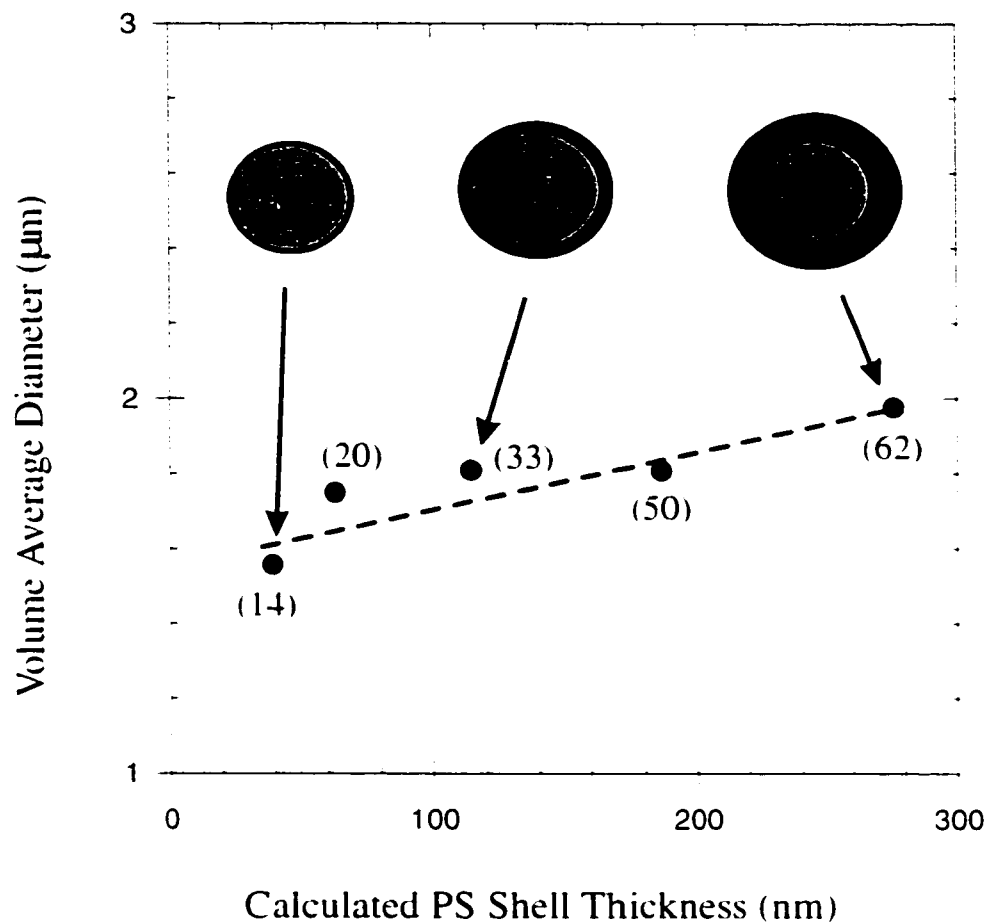


Figure 6.11: Control of the thickness of the PS shell at the nanometer level for the 80(HDPE)/20(PS+L-PMMA) blend. Black and grey phases on the schematic view represent the PS and the PMMA components respectively. Numbers in parentheses represent the PS content (vol.% based on the dispersed phase).

#### 6.4 Conclusion

This study treats the issue of core/shell morphology formation within the dispersed phase for composite droplet polymer blend systems comprised of a high

density polyethylene matrix, polystyrene shell and different molecular weights of poly(methyl methacrylate) core material. It is shown that changing the molecular weight of the core has a dramatic effect on the PS-PMMA structure within the composite droplet. A study of the shell formation process demonstrates that the L-PMMA/PS system forms a complete PS shell structure at a significantly lower PS composition than the H-PMMA case. It was found that arguments based on the shifting of the region of phase inversion resulting from the different viscosities of the PMMA do not explain the differences in core/shell formation observed experimentally for the L-PMMA/PS and H-PMMA/PS systems.

The shift in shell formation to higher PS concentrations for the PS/H-PMMA system was attributed to a high presence of PS shell subinclusions in the PMMA core. This phenomenon was attributed to the high viscosity of the H-PMMA. In contrast the PS/L-PMMA system results in a perfectly segregated PS/PMMA shell-core structure. No occluded PS particles are observed in the PMMA core. In that last case, a direct microscopic study of the process of shell formation clearly demonstrates that the onset of complete PS shell formation corresponds to the minimum observed in particle size and that at this point, the PS shell thickness is equal to about two times the radius of gyration of PS. Thus the thinnest possible shell in such a system possesses a molecular scale thickness. Perfectly segregated shell layers ranging from 40 nm to 300 nm thickness can be obtained for the PS/L-PMMA blend system through the control of the PS/PMMA composition ratio with virtually no change in the overall composite droplet diameters.

## 6.5 References

- Berger, W., H.W. Kammer, and C. Kummerlöwe. «Melt Rheology and Morphology of Polymer Blends.» *Makromol. Chem., Suppl.***8**, 101 (1984).
- Cox, W. P., and E. H. Merz. «Correlation of Dynamic and Steady Flow Viscosities.» *J. Polym. Sci.*, **28**, 619 (1958).

- Favis, B. D., and J. P. Chalifoux. «Influence of Composition on the Morphology of Polypropylene/Polycarbonate Blends.» *Polymer*, **29**, 1761 (1988).
- Favis, B. D., C. Lavallee, and A. Derdouri. «Preparation of Composite Dispersed Phase Morphologies in Incompatible and Compatible Blends During Melt Mixing.» *J. Materials Sci.*, **27**, 4211 (1992).
- Gupta, A. K., and K. R. Srinivasan. «Melt Rheology and Morphology of PP/SEBS/PC Ternary Blend.» *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 167 (1993).
- Hobbs, S. Y., M.E.J. Dekkers, and W. H. Watkins. «Effect of Interfacial Forces on Polymer Blend Morphologies.» *J. Materials Sci.*, **23**, 1598 (1988).
- Kurata, M., and Y. Tsunashima. «Polymer handbook – Third edition» (Eds J. Brandrup and E. H. Immergut), John Wiley and Sons, **Ch. VII** (1989).
- Laun, H. M., «Prediction of Elastic Strains of Polymer Melts in Shear and Elongation.» *J. Rheol.*, **30(3)**, 459 (1986).
- Lee, M. S., T. P. Lodge, and C. W. Macosko. «Can Random Copolymers Serve as Effective Polymeric Compatibilizers?.» *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **35**, 2835 (1997).
- Lepers, J. C., B. D. Favis, and R. J. Tabar. «The Relative Role of Coalescence and Interfacial Tension in Controlling Dispersed Phase Size Reduction During the Compatibilisation of Polyethylene Terephthalate/Polypropylene Blends.» *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **35**, 2271 (1997).
- Liang, H., and B. D. Favis. «Correlation Between the Interfacial Tension and Dispersed Phase Morphology in Interfacially Modified Blends of LLDPE and PVC.» *Macromolecules*, **32(5)**, 1637 (1999).
- Luzinov, I., K. Xi, C. Pagnouille, G. Huynh-Ba, and R. Jérôme. «Composition Effect on the Core-Shell Morphology and Mechanical Properties of Ternary Polystyrene/Styrene-Butadiene Rubber/Polyethylene Blends.» *Polymer*, **40**, 2511 (1999).

Marquez, L., J. Quijano, and M. Gaulin, «A Calibration Technique to Evaluate the Power-Law Parameters of Polymer Melts Using a Torque-Rheometer.» *Polym. Engng. Sci.*, **36**, 2556 (1996).

Reignier, J., and B. D. Favis, «Control of the Subinclusion Microstructure in HDPE/PS/PMMA Ternary Blends.» *Macromolecules*, **33**, 6998 (2000).

Reignier, J., and B. D. Favis, «Factors Influencing Encapsulation Behavior in Composite Droplet-Type Polymer Blends.» *Submitted to Polymer*.<sup>d</sup>

Reignier, J., and B. D. Favis, «On the Presence of a Critical Shell Thickness Leading to Pseudo-Pure Droplet Behavior in Composite Droplet Polymer Blends.» *in preparation*.<sup>h</sup>

Saltikov, S.A., «The Determination of the Size Distribution of Particles in an Opaque Material from a Measurement of the Size Distribution of their Section.» *Proc 2<sup>nd</sup> Int. Cong. For Stereology*, Helias: New-York (1967).

Torza, S., and S. G. Mason, «Three-Phase Interactions in Shear and Electrical Fields.» *Colloid Sci.*, **33(1)**, 67 (1970).

Van Oene, H., «Mode of Dispersions of Viscoelastics Fluids in Flow.» *J. Colloida Interface Sci.*, **40**, 448 (1972).

## **CHAPITRE VII**

### **DISCUSSION GÉNÉRALE**

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord revenir sur le choix du système utilisé dans ce travail. Quelles sont les raisons qui ont motivé ce choix? Après coup, quels ont été les avantages et les inconvénients d'un tel choix par rapport aux différentes méthodes de caractérisation que nous avons utilisées? Ensuite, nous reviendrons sur l'éventail des structures morphologiques que nous avons obtenu au cours de nos travaux expérimentaux. Nous essayerons de voir d'une façon globale quels sont les paramètres qui vont permettre de contrôler la morphologie goutte composite. Peut-on passer d'un type de structure à l'autre? Existe-t-il différentes manières d'aboutir à la même structure?

#### **7.1 Choix du système ternaire HDPE/PS/PMMA: avantages et inconvénients**

Le choix du système ternaire que nous avons utilisé dans nos travaux n'a pas été facile. Plusieurs raisons à cela. Tout d'abord, le système étudié devait permettre la formation spontanée de gouttes composites par mélange à l'état fondu. Cette condition n'est pas trop difficile à réaliser si on s'oriente vers un mélange de deux polymères immiscibles avec un copolymère statistique. Néanmoins un tel système peut présenter une certaine miscibilité partielle à cause de la ressemblance de certains segments de chaînes du copolymère avec les homopolymères et nous avons décidé d'écarter les mélanges de ce type pour travailler avec des composantes immiscibles. Entre parenthèses, cela signifie également que la température de mélange doit être compatible avec l'ensemble des homopolymères. Ni trop élevée pour éviter toute dégradation, ni trop basse pour permettre une certaine homogénéisation du mélange.

Le deuxième point et non le moindre est lié à la caractérisation de la morphologie des gouttes composites. En effet, il ne suffit pas de former une

morphologie goutte composite mais il faut également pouvoir l'observer. Si on se réfère au chapitre II sur la revue de la littérature scientifique, les différents auteurs utilisent généralement le microscope électronique à transmission pour observer la morphologie des gouttes composites. Cette technique permet certes d'atteindre une résolution bien meilleure qu'un classique microscope électronique à balayage (MEB) mais elle est surtout très contraignante au niveau de la préparation des échantillons. L'ultramicrotomie est une opération délicate et il faut dans la majorité des cas lui associer une coloration des échantillons à l'aide d'oxydants très puissants. Mais est-ce qu'il n'existe pas une autre alternative? En fait, l'idée de base de nos travaux repose sur une extraction sélective de chaque phase de la goutte composite associée à une caractérisation au MEB. Ce critère est très restrictif car il faut en plus que les solvants utilisés pour extraire les phases mineures n'attaquent pas la matrice.

La problématique est posée et le seul système connu à ce jour qui permet de remplir toutes ces conditions est composé de polystyrène (PS) et de poly(méthyl méthacrylate) (PMMA) dispersés dans une matrice de polyéthylène (PE). Ceci explique également pourquoi nous nous sommes limités dans ce projet à l'étude d'un seul système. La dissolution sélective du PS et du PMMA est réalisée sélectivement grâce à du cyclohexane et de l'acide acétique.

En fait, un des inconvénients majeurs de ce système est apparu lorsque nous avons voulu déterminer à partir de quelle concentration de PS il y avait bien formation d'une couche complète de PS autour du cœur de PMMA. Dans ce cas, la microtomie associée à une dissolution sélective du PMMA a démontré ses limites. Il aurait alors été intéressant d'observer les échantillons au MET mais le manque d'adhésion à l'interface HDPE/PS nous a empêché de préparer des couches minces sans que la phase dispersée soit expulsée, laissant apparaître à sa place des trous. Néanmoins nous avons pallié ce problème par une méthode originale de dissolution partielle des échantillons fracturés.

## **7.2 Les différentes morphologies possibles de type goutte composite**

### **7.2.1 Passage d'une structure multi-cœur à une structure cœur/peau**

#### **7.2.1.1 Contrôle de la composition des phases dispersées**

L'un des paramètres principaux qui influence la structure interne des gouttes composites est la composition de la phase dispersée. Comme le montre la figure 7.1, au fur et à mesure que la quantité de la phase formant le cœur est augmentée par rapport à la phase formant la peau, la structure interne de la goutte évolue d'une structure multi-cœur à une structure de type cœur/peau. Malheureusement, le passage plus ou moins abrupte de l'une à l'autre n'est pas expliqué clairement. En particulier, nous n'avons pas pu associer dans tous les cas ce passage au point d'inversion de phase dans le système binaire cœur/peau. Cela semble marcher pour certains systèmes mais pas pour d'autres. Pourquoi? Est-ce tout bêtement une coïncidence dans certains cas ou est-ce que d'autres facteurs pourraient être responsables du passage d'un type de structure à l'autre? En réfléchissant à ce problème, le premier facteur qu'il faut considérer est à mon avis purement géométrique. En effet, si on considère que la taille de la goutte composite est constante, il est relativement intuitif de penser que plus la quantité de sous-inclusions à l'intérieur de la goutte composite est importante et plus statistiquement il y aura contact entre les sous-inclusions et éventuellement coalescence de ces sous-inclusions pour ne former finalement qu'une seule sous-inclusion, c'est-à-dire une structure cœur-peau. C'est le même phénomène qui gère la morphologie des systèmes binaires. En revanche, à composition fixe de la phase dispersée, la viscosité de la peau des particules composites joue certainement un rôle important sur la coalescence des sous-inclusions. Plus précisément, plus la viscosité de la peau est faible et plus la coalescence des sous-inclusions devrait être importante. Mais la viscosité des sous-inclusions pourrait dans une moindre mesure influencer également ce mécanisme. Si on se réfère aux études classiques sur le phénomène de coalescence pour les systèmes binaires, des sous-inclusions peu visqueuses devraient coalescer plus facilement. Si on suit ce



raisonnement, la tension interfaciale entre la phase formant le cœur et celle formant la peau a également son importance et la coalescence des sous-inclusions devrait être favorisée par une tension interfaciale élevée.

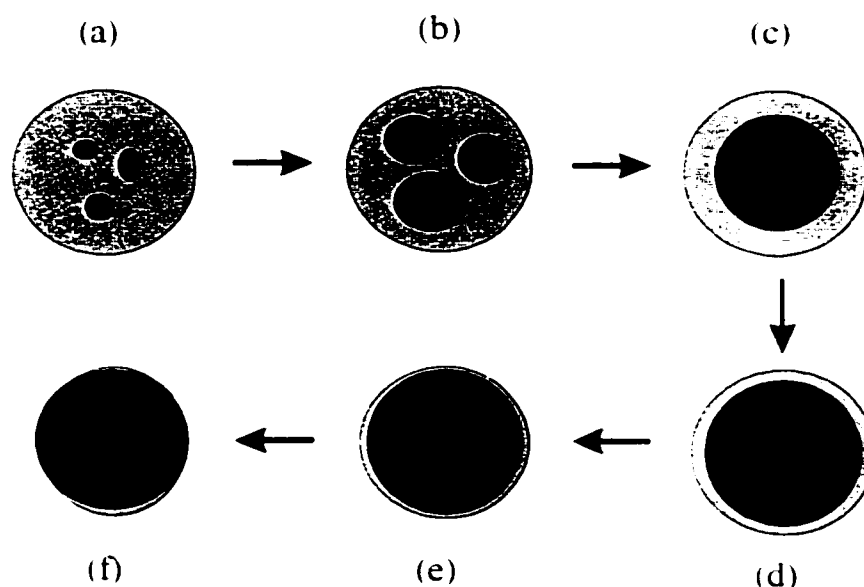


Figure 7.1: Diagramme schématisant l'évolution de la structure interne d'une goutte composite en fonction de la composition de la phase dispersée. (a) et (b) structure multi-cœur; (c), (d) et (e) structure cœur/peau; (f) structure cœur/peau avec peau incomplète. La quantité de la phase formant les sous-inclusions (par rapport à la peau) augmente dans le sens des flèches.

A l'extrême, si la quantité de peau devient trop faible par rapport à celle du cœur (figure 7.1e), il lui est impossible de couvrir entièrement le cœur de la goutte composite car nous avons montré que l'épaisseur de la peau ne pouvait pas être inférieure à la taille d'une pelote statistique du polymère formant la peau. Pour le moment, je ne vois pas quels pourraient être les avantages à obtenir une telle morphologie. Il est en revanche plus important de savoir quelle quantité de polymère formant la peau est nécessaire pour obtenir une couche complète.

### 7.2.1.2 Traitement de recuit à l'état fondu en conditions statiques

Imaginons maintenant que l'on désire obtenir une structure de type cœur/peau mais avec une épaisseur de peau très grande, autrement dit avec une proportion de la phase formant la peau très élevée par rapport au cœur. Nous venons de voir que la structure multi-cœur *versus* cœur/peau était contrôlée par le rapport de composition entre les phases dispersées et que, par conséquent, il est impossible d'obtenir une morphologie de type cœur/peau pour des concentrations très faibles du cœur. Comment résoudre ce problème? Une solution partielle serait un traitement de recuit à l'état fondu. En effet, nous avons vu que ce traitement thermique va favoriser la coalescence entre les particules. Il va bien sûr y avoir coalescence des sous-inclusions à l'intérieur de la goutte composite, et c'est ce que l'on recherche mais il y aura également coalescence des gouttes composites. Ce processus de double coalescence va permettre d'obtenir des structures cœur/peau mais il s'accompagne d'une augmentation de la taille de la phase dispersée. Dans certains cas ce revers de la médaille peut être acceptable mais dans d'autres cas il peut être très préjudiciable. La figure 7.2 illustre schématiquement la transformation de la morphologie observée après recuit en conditions statiques.

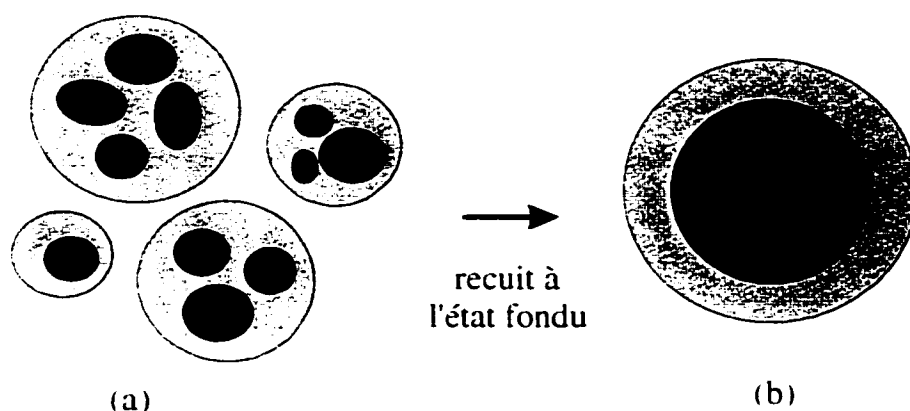


Figure 7.2: Modification de la morphologie goutte composite au cours d'un traitement de recuit à l'état fondu. (a) avant recuit: structure multi-cœur et (b) après recuit: structure cœur/peau.

## 7.2.2 Contrôle du phénomène d'encapsulation

### 7.2.2.1 Influence de la masse moléculaire des phases dispersées

Dans la partie 7.2.1, nous avons considéré que la peau recouvrait le cœur des gouttes composites conformément à l'analyse de considérations énergétiques basées sur la mesure des tensions interfaciales en conditions statiques. Une des questions importantes qui émergeaient de la revue de la littérature était de comprendre dans quelle mesure la viscosité des phases dispersées pouvait influencer l'encapsulation dans la morphologie goutte composite. Nous avons montré qu'en tant que telle la viscosité des phases dispersées n'a pas d'influence sur le phénomène d'encapsulation établi en conditions d'équilibre dynamique – même si elle a un effet cinétique donc sur l'évolution de la morphologie au cours du temps. Par contre, l'élasticité des phases, qui est une grandeur proportionnelle à la taille des macromolécules, joue un rôle majeur sur le phénomène d'encapsulation car elle modifie la tension interfaciale dynamique entre les différentes phases. Nous avons ainsi montré qu'il était possible d'inverser la structure de la goutte composite en augmentant la masse moléculaire de la phase

formant initialement la peau de la goutte composite. Ce résultat est illustré à la figure 7.3.

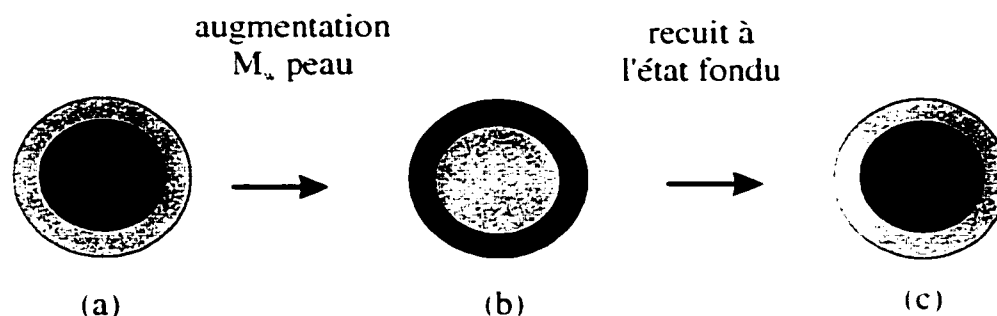


Figure 7.3: Influence de la masse moléculaire de la phase formant la peau sur l'encapsulation dans la goutte composite en conditions statiques et dynamiques: (a) morphologie observée avec la peau de faible masse moléculaire en conditions dynamiques; (b) inversion de la structure cœur/peau en conditions dynamiques avec la peau de masse moléculaire très élevée; et (c) réinversion de la structure cœur/peau en conditions statiques au cours du traitement de recuit à l'état fondu.

### 7.2.2.2 Traitement de recuit en conditions statiques

Encore plus surprenant est l'influence du traitement de recuit sur la morphologie de la goutte après le mixage (voir figure 7.3). Nous avons observé en direct l'inversion de la morphologie de la goutte composite avec le temps. Malgré la viscosité élevée de la peau et la faible tension interfaciale entre le cœur et la peau, il y a eu migration des sous-inclusions à l'interface peau/matrice. Le traitement de recuit à l'état fondu apparaît donc comme un moyen de contrôler l'encapsulation dans les mélanges de polymères immiscibles.

Ce résultat surprenant renforce l'idée que la tension interfaciale dynamique puisse être différente de la tension interfaciale statique. Cela démontre également que

l'énergie interfaciale prédomine par rapport aux forces visqueuses pour l'établissement de la morphologie des systèmes ternaires à morphologie goutte composite.

### 7.2.3 Contrôle des effets de ségrégation cœur/peau

Pour terminer cette discussion générale, il est important de revenir sur un point qui me laisse un peu amer au niveau de la compréhension du phénomène: les effets de ségrégation cœur/peau. En fait, il s'agit plus précisément du problème de la présence de sous-inclusions de la phase formant la peau à l'intérieur du cœur des gouttes composites. Comme le montre schématiquement la figure 7.4, nous avons certes réussi à éliminer leur présence en utilisant un cœur de très faibles masses moléculaires mais qu'est-ce qui contrôle réellement ce phénomène? La viscosité, l'élasticité, l'énergie interfaciale? Après avoir éliminé les deux derniers facteurs, nous avons attribué la présence de ses sous-inclusions dans le cœur à la forte viscosité du cœur, ce qui empêcherait leur migration à l'interface cœur/matrice. C'était en fait la seule explication possible au niveau de connaissance que l'on a aujourd'hui de ce type de morphologie mais la réponse à cette question est peut-être plus complexe.

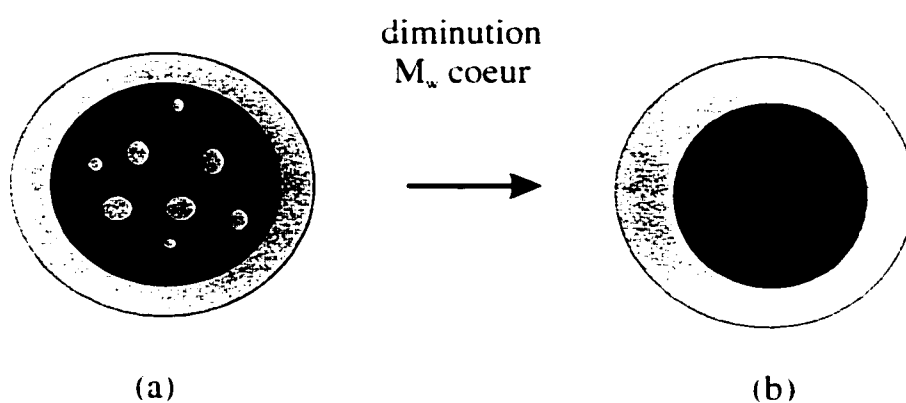


Figure 7.4: Diagramme schématique montrant les différentes morphologies de la goutte composite en fonction de la masse moléculaire du cœur. (a) Présence de sous-inclusions de la phase formant la peau dans le cœur de la goutte composite; et (b) structure cœur/peau avec une ségrégation parfaite.

## **CHAPITRE VIII**

### **CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS**

L'étude de la formation des morphologies de type goutte composite dans les mélanges de polymères immiscibles a été réalisée sur des mélanges ternaires modèles formés de PS et de PMMA de différentes masses moléculaires dispersés dans une matrice de HDPE.

Tout d'abord, nous avons mis au point des méthodes de caractérisation afin d'examiner en détail plusieurs phénomènes importants en ce qui concerne la formation des gouttes composites PS/PMMA. Nous avons ainsi montré pour le mélange HDPE/L-PS/H-PMMA (mélange 1) que la morphologie goutte composite s'établit rapidement au cours du mélange à l'état fondu et reste stable dans le temps. De plus, nous avons démontré que tout le PMMA est présent sous la forme de sous-inclusions à l'intérieur de la phase dispersée de PS.

L'étude de l'influence de la composition de la phase dispersée a montré que la structure interne de la goutte composite peut être manipulée de sous-inclusions de PMMA dispersées dans une particule plus grosse de PS à une structure cœur de PMMA/peau de PS en diminuant le rapport de composition PS/PMMA.

Une étude détaillée de la coalescence des gouttes composites a été réalisée. En conditions statiques, nous avons démontré qu'il y a un mécanisme de coalescence double à la fois entre les gouttes composites et entre les sous-inclusions dispersées. Le traitement de recuit a ainsi permis de passer à une structure multiples sous-inclusions à une structure cœur/peau pour des temps de recuit élevés.

La mesure de l'évolution de la taille de la phase dispersée en fonction de la composition des mélanges a démontré qu'il y avait également coalescence des gouttes composites en conditions dynamiques et que le comportement de la goutte composite vis-à-vis de la coalescence était contrôlé par l'épaisseur de la peau. En particulier, nous

avons démontré pour le mélange 80%HDPE/20%(L-PS+H-PMMA) que le cœur de PMMA n'avait pas d'influence sur la taille des particules dès que l'épaisseur de PS était de 0.2  $\mu\text{m}$ , valeur qui représente seulement 10% du diamètre des gouttes composites. C'est la première fois que ce type de phénomène est rapporté pour des mélanges de polymères immiscibles.

La revue de la littérature laissait apparaître certaines divergences importantes à propos de l'influence du rapport des viscosités des phases dispersées sur l'encapsulation dans la goutte composite. Pour essayer de résoudre ce problème majeur, nous avons étudié l'influence de la masse moléculaire des phases dispersées sur les effets d'encapsulation dans la goutte composite pour trois mélanges différents. L'étude de leur morphologie a clairement démontré que, dépendamment de la masse moléculaire du PS et du PMMA, la morphologie était de type cœur de PMMA/peau de PS (mélange 1: HDPE/L-PS/H-PMMA et mélange 2: HDPE/L-PS/L-PMMA) ou cœur de PS/peau de PMMA (mélange 3: HDPE/H-PS/H-PMMA).

Nous avons essayé d'expliquer ces résultats en considérant l'effet du rapport de viscosité ou de la viscosité absolue des phases dispersées, en vain. Au contraire, nous avons démontré que l'encapsulation dans la goutte composite n'était pas influencée par le rapport de viscosité peau de PS/cœur de PMMA.

Pour essayer de mieux comprendre le phénomène d'encapsulation, la structure cœur de PS/peau de PMMA du mélange 3 a été soumise à un traitement de recuit à haute température. Réalisée sous un microscope optique, cette opération a permis d'observer en direct la migration des particules de PS – qui formaient alors le cœur des gouttes composites - à l'interface HDPE/PMMA. Cette expérience s'est avérée fondamentale car elle a démontré que les forces interfaciales prédominent sur les forces visqueuses dans la formation des gouttes composites.

Les modèles connus de prédiction de l'encapsulation dans les gouttes composites, basés sur les tensions interfaciales statiques, ne pouvant sous aucune

condition expliquer l'encapsulation du PS par le PMMA dans une matrice de HDPE, un nouveau modèle conceptuel a été développé pour expliquer l'encapsulation dans les mélanges à morphologie goutte composite. En partant du principe que la tension interfaciale en conditions dynamiques pouvait être différente de celle en conditions statiques, le modèle énergétique classique de prédiction de l'encapsulation a été modifié en incorporant l'estimation de Van Oene de la tension interfaciale dynamique. Les calculs basés sur ce modèle, faits en comparant l'élasticité des différentes phases à une contrainte constante, ont permis d'expliquer l'ensemble des morphologies observées pour ces trois mélanges. C'est à notre connaissance le premier modèle qui tient compte de l'élasticité des phases pour prédire les phénomènes d'encapsulation dans les mélanges à morphologie goutte composite.

Il nous restait à combler le manque d'information de la littérature scientifique concernant la formation de la morphologie cœur/peau et les effets de ségrégation dans la phase dispersée. Une étude détaillée de la structure interne de la goutte composite pour les systèmes HDPE/L-PS/H-PMMA (mélange 1) et HDPE/L-PS/L-PMMA (mélange 2) nous a permis de démontrer que le changement de la masse moléculaire du cœur de PMMA a une influence importante sur la structure interne de la goutte composite et le processus de formation de la peau des gouttes composites.

Tout d'abord, au niveau de la structure interne des gouttes composites, le système contenant le PMMA de faible masse moléculaire (mélange 2) a formé une structure cœur/peau à une concentration de PMMA plus faible que le système contenant le PMMA de haute masse moléculaire (mélange 1). En parallèle, nous avons réalisé une étude détaillée du point d'inversion de phase dans les systèmes binaires PS/PMMA par mesure du pourcentage de co-continuité du PS et du PMMA. Malheureusement, nous n'avons pas pu relier pour le mélange 2 le passage d'une structure multi-cœur à une structure cœur/peau au passage du point d'inversion de phase dans le système binaire PS/PMMA. De plus, nous avons montré que le cœur de



PMMA de haute masse moléculaire contient une quantité importante d'inclusions de PS alors que le PMMA de faible masse moléculaire forme une structure coeur/peau parfaitement ségrégée.

L'étude du processus de formation de la peau d'une goutte composite pour des mélanges de polymères immiscibles à morphologie goutte composite n'avait jamais été étudiée auparavant. Pour ce travail, il était important de pouvoir détecter à partir de quelle proportion de PS il y avait formation d'une couche complète de PS autour du PMMA, mais également de pouvoir mesurer avec précision ou d'estimer l'épaisseur de cette peau. Nous avons développé une expression pour estimer l'épaisseur de la peau de PS à partir de la mesure de la taille des particules composites et de la connaissance de la proportion respective du PS et du PMMA dans le mélange.

L'étude de l'évolution de la taille des gouttes composites en fonction de l'épaisseur calculée de la couche de PS nous a permis de démontrer que deux facteurs principaux influençaient la taille des gouttes composites: la tension interfaciale entre la matrice et la goutte composite qui varie au fur et à mesure qu'une couche complète de PS se forme à l'interface HDPE/PMMA, ainsi que le rapport de viscosité entre la matrice et la goutte composite, qui lui varie en fonction de l'épaisseur de cette peau. Dans le cas du mélange contenant le PMMA de faible masse moléculaire (mélange 2), la nature opposée de ces deux facteurs sur la taille des gouttes composites nous a permis de séparer les effets de la tension interfaciale et du rapport de viscosité. Grâce à une étude microscopique originale du procédé de formation de la peau des gouttes composites, nous avons démontré la correspondance entre le début du plein effet de la réduction de tension interfaciale et la formation autour du PMMA d'une couche complète de PS de dimension moléculaire. Dans le cas du mélange contenant le PMMA de haute masse moléculaire (mélange 1), nous avons démontré que la formation d'une couche complète de PS autour du PMMA était retardée à cause de la présence d'une grande quantité de sous-inclusions de PS dans le cœur de PMMA.

Différentes recommandations peuvent être faites pour poursuivre ce travail. Tout d'abord, il pourrait être intéressant de contrôler la morphologie des gouttes composite en associant un traitement de recuit et une modification des différentes interfaces (cœur/peau et peau/matrice). Il devrait ainsi être possible de supprimer au moins en partie un type de coalescence (goutte composite/goutte composite ou sous-inclusions/sous-inclusions) afin de contrôler la structure interne des gouttes composites quelque soit la composition relative des phases dispersées.

L'un des points qui nécessiterait une étude encore plus approfondie est le problème de la présence de sous-inclusions de la phase formant la peau à l'intérieur du cœur des gouttes composites. Quelle est vraiment leur origine? Peut-être qu'un protocole de mixage en plusieurs étapes permettrait de mieux comprendre leur formation.

Sinon, je ne conseillerais pas de continuer l'étude de la morphologie de type goutte composite avec le système ternaire HDPE/PS/PMMA car nous avons, à mon avis, atteint avec ce système les limites de ce qui était exploitable. En revanche, il serait très intéressant d'appliquer ce contrôle de la structure interne des gouttes composites à des mélanges commerciaux et de voir quelles sont les différences de propriétés mécaniques obtenues.

Pour terminer, il serait important dans un futur proche de raffiner l'estimation de la tension interfaciale dynamique (c'est-à-dire en tenant compte des effets d'élasticité) car elle manque certainement de précision. Quoiqu'il en soit, la notion de tension interfaciale dynamique est bien présente et elle remet à mon avis en question l'approche utilisée pour déterminer le point d'inversion de phase dans les systèmes binaires. Comment peut-on baser une analyse sur une argumentation purement visqueuse alors que les lois physiques qui régissent la morphologie des mélanges sont sans doute les mêmes quel que soit le nombre de composants du système? La viscosité a certainement un rôle à jouer car elle influence la dimension des phases et donc les surfaces interfaciales mais l'élasticité a également sa place.

## CHAPITRE IX

### BIBLIOGRAPHIE

Amos, J.L., Mc Intyre, O.R et Mc Curdy, J.L. (1954) Method of making linear interpolymers of monovinyl aromatic compounds and a natural or synthetic rubber. *U.S. Patent*, 2694692

Arashiro, E.Y. et Demarquette, N.R. (1999) Influence of temperature, molecular weight, and polydispersity of polystyrene on interfacial tension between low-density polyethylene and polystyrene. *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 2423-2431

Berger, W., Kammer, H.W. et Kummerlöwe, C. (1984) Melt rheology and morphology of polymer blends. *Makromol. Chem.*, Suppl.8, 101-108

Brochard-Wyart, F., de Gennes, P.-G. et Troian, S. (1990) Glissement à l'interface de deux polymères légèrement incompatibles. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 310, série II, 1169-1173

Cheng, T.W., Keskkula, H. et Paul, D.R. (1992) Property and morphology relationships for ternary blends of polycarbonate, brittle polymers and an impact modifier. *Polymer*, 33, 1606-1619

Cigana, P. et Favis, B.D. (1998) The relative efficacy of diblock and triblock copolymers for a polystyrene/ethylene-propylene rubber interface. *Polymer*, 39, 3373-3378

Cigana, P., Favis, B.D. et Jérôme, R. (1996) Diblock copolymers as emulsifying agents in polymer blends: influence of molecular weight, architecture, and chemical composition. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 34, 1691-1700

Cox, W. P. et Merz, E. H. (1958) Correlation of dynamic and steady flow viscosities. *J. Polym. Sci.*, 28, 619-622

Dekkers, M.E.J., Hobbs, S.Y., Bruker, I et Watkins, V.H. (1990) Migration of polymer blend components during melt compounding. *Polym. Eng. Sci.*, 30, 1628-1632

Eastmond, G.C. et Phillips, D.G. (1984) On the form and formation of rubber particles in impact polystyrene and their relationship to natural and synthetic materials. *Colloid Polymer Sci.*, 262, 627-634

Elemans, P.H.M., Janssen, J.M.H. et Meijer, H.E.H. (1990) The measurement of interfacial tension in polymer/polymer systems: the breaking thread method. *J. Rheol.*, 34(8), 1311-1325

Elemans, P.H.M., Van Wunnik, J.M. et Van Dam, R.A. (1997) Development of morphology in blends of immiscible polymers. *AIChE Journal*, 43, 1649-1651

Ellingson, P.C., Strand, D.A., Cohen, A., Sammler, R.L. et Carriere, C.J. (1994) Molecular weight dependence of polystyrene/poly(methyl methacrylate) interfacial tension probed by imbedded-fiber retraction. *Macromolecules*, 27, 1643-1647

Elmendorp, J.J. et Maalcke, R.J. (1985) A study on polymer blending microrheology: Part 1. *Polym. Engng. Sci.* 25(16), 1041-1047

Fahrländer, M. et Friedrich, C. (1999) Rheological properties of polymer blends with sphere-in-sphere morphology. *Rheol. Acta*, 38, 206-213

Favis, B.D. (1990) The effect of processing parameters on the morphology of an immiscible binary blend. *J. Appl. Polym. Sci.*, 39, 285-300

Favis, B.D. et Chalifoux, J.P. (1987) The effect of viscosity ratio on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends during processing. *Polym. Engng. Sci.* 27(20), 1591-1600

Favis, B.D. et Chalifoux, J.P. (1988) Influence of composition on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends. *Polymer*, 29, 1761-1767

Favis, B.D., Lavallée, C. et Derdouri, A. (1992) Preparation of composite dispersed phase morphologies in incompatible and compatible blends during melt mixing. *J. Materials Sci.*, 27, 4211-4218

Fetters, L.J., Lohse, D.J., Milner, S.T. et Graessley, W.W. (1999) Packing length influence in linear polymer melts on the entanglement, critical, and reptation molecular weights. *Macromolecules*, 32, 6847-6851

Ghodgaonkar, P.G. et Sundararaj, U. (1996) Prediction of dispersed phase drop diameter in polymer blends: the effect of elasticity. *Polym. Engng. Sci.*, 36, 1656-1665

Groeninckx, G., Chandra, S., Bergmans, H. et Smets, G. (1979) Morphology, viscoelastic properties, and stress-strain behaviour of blends of polycarbonate of bisphenol-A and atactic polystyrene. *Multiphase Polymers, Advances in Chemistry Series*, 176, Cooper S.L. et Estes G.M., American Chemical Society, 337-366

Guo, H.F., Gvozdic, N.V. et Meier, D.J. (1996) Phase morphology and compatibilization of multicomponent polymer blends. *PMSE Preprint*, 75, 444-445

Guo, H.F., Gvozdic, N.V. et Meier, D.J. (1997)<sup>a</sup> Prediction and manipulation of the phase morphologies of multiphase polymer blends: II. Quaternary systems. *Polymer*, 38, 4915-4923

- Guo, H.F., Packirisamy, S., Gvozdic, N.V. et Meier, D.J. (1997)<sup>b</sup> Prediction and manipulation of the phase morphologies of multiphase polymer blends: I. Ternary systems. *Polymer*, 38, 785-794
- Gupta, A.K. et Srinivasan, K.R. (1993) Melt rheology and morphology of PP/SEBS/PC ternary blend. *J. Appl. Polym. Sci.*, 47, 167-184
- Han, C.D. et Yu, T.C. (1972) Rheological behavior of two-phase polymer melts. *Polym. Engng. Sci.* 12(2), 81-90
- Hemmati, M., Nazokdast, H. et Shariat Panahi, H. (2001) Study on morphology of ternary polymer blends. I. Effects of melt viscosity and interfacial interaction. *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, 1129-1137
- Hemmati, M., Nazokdast, H. et Shariat Panahi, H. (2001) Study on morphology of ternary polymer blends. II. Effect of composition. *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, 1138-1146
- Hobbie, E.K. et Migler, K.B. (1999) Vorticity elongation in polymeric emulsions. *Physical review Letters*, 82, 5393-5396
- Hobbs, S.Y., Dekkers, M.E.J. et Watkins, W.H. (1988) Effect of interfacial forces on polymer blend morphologies. *J. Materials Sci.*, 23, 1598-1602
- Kamal, M.R., Lai-Fook, R. et Demarquette, N.R. (1994) Interfacial tension in polymer melts. Part II: effects of temperature and molecular weight on interfacial tension. *Polym. Engng. Sci.*, 34(24), 1834-1839
- Karger-Kocsis, J., Kallò, A. et Kuleznev, V.N. (1984) Phase structure of impact-modified polypropylene blends. *Polymer*, 25, 279-286

Kopac, M.J. et Chambers, R. (1937) The coalescence of living cells with oil drops. II Arbacia eggs immersed in acid or alkaline calcium solutions. *J. Cell. Comp. Physiol.*, 9(3), 345-361

Kurata, M. et Tsunashima, Y. (1989) *Polymer handbook – Third edition*, Eds J. Brandru and E.H. Immergut, John Wiley and Sons, New York, Ch.7

Laun, H.M. (1986) Prediction of elastic strains of polymer melts in shear and elongation. *J. Rheol.*, 30(3), 459-501

Lee, M., Tzoganakis, C. et Park, C.H. (1998) *Polym. Engng. Sci.* 38(7), 1112-1120

Lee, M.S., Lodge, T.P. et Macosko, C.W. (1997) Can random copolymers serve as effective polymeric compatibilizers? *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 35, 2835-2842

Legros, A., Favis, B.D., Carreau, P. et Michel, A. (1997) Morphology modification by interfacial chemical reaction in a polyester/ethylene vinyl acetate/polyethylene blend. *Polymer*, 38, 5085-5089

Lepers, J.C., Favis, B.D. et Tabar, R.J. (1997) The relative role of coalescence and interfacial tension in controlling dispersed phase size reduction during the compatibilisation of polyethylene terephthalate /polypropylene blends. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 35, 2271-2280

Levitt, L.; Macosko C. et Pearson, S. (1996) Influence of normal stress difference on polymer drop deformation. *Polym. Engng. Sci.*, 12, 1647-1655

Li, J., Chan, C.-M., Gao, B. and Wu, J. (2000) Effects of thermal history on the interfacial layer of PS/HDPE/SBS blends. *Macromolecules*, 33, 102-1029

Liang, H. et Favis, B.D. (1999) Correlation between the interfacial tension and dispersed phase morphology in interfacially modified blends of LLDPE and PVC. *Macromolecules*, 32(5), 1637-1642

Lin, C.-C. (1979) A mathematical model for viscosity in capillary extrusion of two-component polyblends. *Polym. J.*, 11(3), 185-192

Luzinov, I., Pagnoulle, C. et Jérôme, R. (2000) Ternary polymer blend with core-shell dispersed phases: effect of the core-forming polymer on phase morphology and mechanical properties. *Polymer*, 41, 7099-7109

Luzinov, I., Xi, K., Pagnoulle, C., Huynh-Ba, G. et Jérôme, R. (1999) Composition effect on the core-shell morphology and mechanical properties of ternary polystyrene/styrene-butadiene rubber/polyethylene blends. *Polymer*, 40, 2511-2520

Macosko, C.W., Guegan, P., Khandpur, A.K., Nakayama, A., Marechal, P. et Inoue, T. (1996) Compatibilizers for melt blending: premade block copolymers. *Macromolecules*, 29, 5590-5598

Magonov, S.N. et Whangbo, M.-H. (1996) *Surface analysis with STM and AFM : experimental and theoretical aspects of image analysis*. VCH : Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokio

Malz, H. et Tzoganakis, C. (1998) Hydrosilylation of terminal double bonds in polypropylene through reactive processing. *Polym. Engng. Sci.* 38(12), 1976-1984

Marquez, L., Quijano, J. et Gaulin, M. (1996) A calibration technique to evaluate the power-law parameters of polymer melts using a torque-rheometer. *Polym. Engng. Sci.*, 36, 2556-2563



Mekhilef, N. et Verhoogt, H. (1996) Phase inversion and dual-phase continuity in polymer blends: theoretical predictions and experimental results. *Polymer*, 37(18), 4069-4077

Mekhilef, N., Favis, B.D. et Carreau, P. (1997) Morphological stability, interfacial tension, and dual-phase continuity in polystyrene-polyethylene blends. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 35, 293-308

Metelkin, V.I. et Blekht, V.S. (1984) Formation of a continuous phase in heterogeneous polymer mixtures. *Colloid. J. USSR*, 46(3), 425-429

Migler, K.B. (2000) Droplet vorticity alignment in model polymer blends. *J Rheol.*, 44(2), 277-290

Molau, G.E. et Keskula, H. (1966) Heterogeneous polymer systems. IV. Mechanism of rubber particle formation in rubber-modified vinyl polymers. *J. Polymer Sci.*, 4, 1595-1607

Nemirovski, N., Siegmann, A. et Narkis, M. (1995) Morphology of ternary immiscible polymer blends. *J. Macromol. Sci.-phys.*, B34(4), 459-475

Paul, D.R. et Barlow, J.W. (1980) Polymer blends (or alloys). *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, C18(1), 109-168

Paul, D.R. et Bucknall, C.B. (2000) *Polymer Blends*, Eds D.R. Paul et C. B. Bucknall, John Wiley & Sons, New- York, Vol.1, Ch.2

Plochocki, A.P., Dagli, S.S. et Andrews, R.D. (1990) The interface in binary mixtures of polymers containing a corresponding block copolymer: Effects of industrial mixing processes and of coalescence. *Polym. Eng. Sci.*, 30, 741-752

Rayleigh, L. (1978) On the instability of jets. *Proc. Lond. Math. Soc.*, 10(4), 4-16

- Reignier, J. et Favis, B.D. (2000) Control of the subinclusion microstructure in HDPE/PS/PMMA ternary blends. *Macromolecules*, 33, 6998-7008
- Riccò, T., Pavan, A. et Danusso, F. (1978) Micro mechanical analysis of a model for particulate composite materials with composite particles – survey of craze initiation. *Polym. Engng. Sci.* 18(10), 774-780
- Saltikov, S.A. (1967) The determination of the size distribution of particles in an opaque material from a measurement of the size distribution of their section. *Proc 2<sup>nd</sup> Int. Cong. For Stereology*, Helias: New-York
- Schreiber, H.P. et Olguin, A. (1983) Aspects of dispersion and flow in thermoplastic-elastomer blends. *Polym. Eng. Sci.*, 23, 129-134
- Scott, C.E. et Macosko, C.W. (1991) Models experiments concerning morphology development during the initial stages of polymer blending. *Polym.* , 26, 341-348
- Shi, C.K. (1976) Rheological properties of incompatible blends of two elastomers. *Polym. Eng. Sci.*, 16(11), 742-746
- Stehling, C.F.; Huff T.; Speed C.S. et Wissler G. (1981) Structure and properties of rubber-modified polypropylene impact blends. *J. Polym. Sci.*, 26, 2693-2711
- Stone, H.A. et Leal, L.G. (1990) Breakup of concentric double emulsion droplets in linear flows. *J. Fluid Mech.*, 211, 123-156
- Stroeve, P. et Vanarasi, P. P. (1984) An experimental study on double emulsion drop breakup in uniform shear flow. *J. Colloid interface Sci.*, 99, 360-373
- Taylor, G. I. (1932) The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid. *Proc. R. Soc.* A138, 41-48

- Taylor, G. I. (1934) The formation of emulsions in definable fields of flow. *Proc. R. Soc. A* 146, 501-523
- Tjahjadi, M., Stone, H.A. et Ottino, J.M. (1992) Satellite and subsatellite formation in capillary breakup. *J. Fluid. Mech.*, 243, 297-317
- Tomotika, S. (1935) On the stability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid. *Proc. R. Soc.*, A150, 322-337
- Torza, S. et Mason S.G. (1970) Three-phase interactions in shear and electrical fields. *Colloid Sci.*, 33(1), 67-83
- Trent, J.S., Scheinbeim, J.I. et Couchman, P.R. (1983) Ruthenium tetroxide staining of polymers for electron microscopy. *Macromolecules*, 16, 589-598
- Ulbrecht, J. J., Stroeve, P. et Vanarasi, P. P. (1982) Behavior of double emulsions in shear flows. *Rheol. Acta*, 21, 593-597
- Utracki, L.A. (1990) *Polymer alloys and blends : thermodynamics and rheology*, Eds L.A. Utracki, Hanser : Munich: Vienna: New York
- Utracki, L.A. (1991) On the viscosity-concentration dependence of immiscible polymer blends. *J. Rheol.*, 35(8), 1615-1637
- Utracki, L.A. et Kamal, M.R. (1982) Melt rheology of polymer blends. *Polym. Eng. Sci.*, 22(2), 96-111
- Van Oene, H. (1972) Mode of dispersions of viscoelastic fluids in flow. *J. Colloid interface Sci.*, 40, 448-467

Willis, J.M. et Favis, B.D. (1988) Processing-morphology relationships of compatibilized polyolefin/polyamide blends. Part I: the effect of an ionomer compatibilizer on blend morphology. *Polym. Eng. Sci.*, 28, 1416-1426

Zhao, R. et Macosko, C.W. (2000) Slip at molten polymer-polymer interfaces. *Mat. Res. Soc. Symp.*, 629, FF2.1.1-FF2.1.10

## ANNEXE I

### REFLEXIONS SUR L'INFLUENCE DE LA VARIATION DE LA TAILLE DES PARTICULES SUR L'ÉNERGIE DE SURFACE D'UN SYSTÈME TERNAIRE A/B/C

Nous avons vu dans la revue de la littérature (voir partie 2.3.2) que Guo *et al.* (1997) ont choisi par simplification de ne pas tenir compte du nombre de particules de chaque phase dispersée dans le mélange. Comme je l'ai déjà dit, il est relativement facile de mesurer la taille des particules de chaque phase mineure à partir de micrographies prises au microscope électronique à balayage pour le type de structure que l'on obtient effectivement expérimentalement. Cependant je ne vois pas comment on pourrait mesurer ou prédire la taille des particules pour une morphologie qui n'est pas observée! Ces auteurs n'avaient donc pas vraiment le choix mais les résultats qu'ils ont montrés semblent prouver que cette simplification permet de prédire malgré tout correctement le type de structure que l'on va obtenir. Ce qui est vrai pour leurs mélanges ne l'est peut-être pas dans tous les cas. Je propose donc dans cette annexe de faire une petite analyse sur l'effet de la taille des particules composites sur l'énergie de surface d'un système ternaire.

#### A.1.1 Théorie

Considérons pour cela un mélange ternaire A/B/C dans lequel la phase notée A représente la matrice. Comparons l'énergie interfaciale associée aux structures B encapsule C (B/C) et C encapsule B (C/B). Supposons également que l'analyse des coefficients d'étalement – c'est-à-dire en ne considérant que les valeurs de tensions interfaciales – prédit que la structure B/C est la moins énergétique, donc la plus favorable. Si maintenant on tient compte des surfaces, l'énergie interfaciale du système est égale au produit  $\sum A_i \sigma_{ij}$ . On peut imaginer dans l'absolu qu'il est possible d'obtenir une énergie interfaciale associée à la structure C/B qui soit plus faible que celle associée à la structure B/C si la surface interfaciale totale associée à la structure C/B est

suffisamment plus faible que celle associée à la structure B/C, afin de compenser des tensions interfaciales plus élevées. Autrement dit, la structure C/B serait plus favorable que la structure B/C si la taille des gouttes composites C/B était suffisamment grande par rapport aux gouttes composites B/C, et ce pour une composition constante du mélange. La figure A.1.1 illustre schématiquement ce concept.

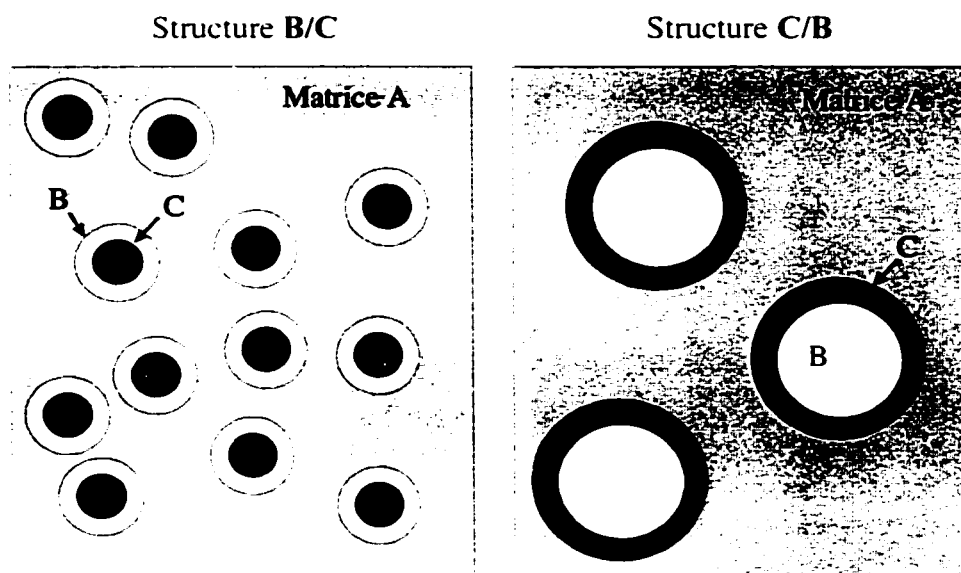


Figure A.1.1: Diagramme schématisant le concept suivant lequel deux morphologies différentes peuvent avoir la même énergie de surface ( $\sum A_i \sigma_{ij}$ ). La structure B/C est favorable au niveau des coefficients d'étalement (autrement dit des tensions interfaciales  $\sigma_{ij}$ ) alors que la structure C/B est favorable au niveau des surfaces  $\sum A_i$ .

D'un autre côté, on sait pour un système binaire que la taille de la phase dispersée dépend essentiellement de la tension interfaciale et du rapport de viscosité entre la phase dispersée et la matrice. Si on transpose cela à un système ternaire dans lequel les phases mineures B et C forment une structure de type goutte composite, on pourrait avoir en théorie des tailles de particules très différentes si B encapsule C ou si

C encapsule B. La question est de savoir de quel ordre de grandeur doit être cette différence de tailles des gouttes composites pour que l'énergie interfaciale associée à la structure C/B soit plus faible que celle associée à la structure B/C, c'est-à-dire pour qu'il y ait une inversion de la structure de la goutte composite. Est-ce que cette valeur est compatible avec les valeurs de diamètres que l'on observe généralement dans le domaine des mélanges de polymères? Pour répondre à cette question, nous allons déterminer l'énergie interfaciale associée à chaque structure (B/C ou C/B) et les comparer pour différentes tailles de particules. Par simplification nous considérerons que la taille des gouttes composites est constante pour chaque type de structure.

Considérons tout d'abord le cas dans lequel la phase B encapsule la phase C (structure B/C). Si on fait l'hypothèse que l'on a uniquement des structures cœur-peau et non pas de structures multi-corps, on peut écrire que  $n_{B/C} = n_{C_{B/C}}$ , c'est-à-dire que le nombre de particules composites (B/C) est égal au nombre de particules de la phase C. Nous pouvons alors écrire que

$$\left( \sum A_i \sigma_{ij} \right)_{B/C} = 4\pi n_{B/C} \left[ \left( \frac{d_{B/C}}{2} \right)^2 \sigma_{AB} + \left( \frac{d_{C_{B/C}}}{2} \right)^2 \sigma_{BC} \right] \quad (A.1.1)$$

$$\text{or } n_{B/C} = n_{C_{B/C}} \Rightarrow \frac{\phi_{DP} V}{\frac{4}{3} \pi \left( \frac{d_{B/C}}{2} \right)^3} = \frac{\phi_C V}{\frac{4}{3} \pi \left( \frac{d_{C_{B/C}}}{2} \right)^3} \quad (A.1.2)$$

équation dans laquelle  $n_{B/C}$  représente le nombre de particules composites,  $n_{C_{B/C}}$  le nombre de particules de la phase C,  $\phi_{DP}$  la fraction volumique de phase dispersée,  $\phi_C$  la fraction volumique de phase C,  $V$  le volume total du mélange,  $d_{B/C}$  le diamètre des particules composites et  $d_{C_{B/C}}$  le diamètre des particules de phase C. Ceci nous permet d'écrire la relation suivante:

$$\frac{d_{C/B/C}}{2} = \frac{d_{B/C}}{2} \left( \frac{\phi_C}{\phi_{DP}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (A.1.3)$$

En combinant les équations (A.1.1) et (A.1.3), on obtient finalement l'expression de l'énergie de surface totale de la structure B/C

$$\left( \sum A_i \sigma_{ij} \right)_{B/C} = \frac{6\phi_{DP} V}{d_{B/C}} \left[ \sigma_{AB} + \left( \frac{\phi_C}{\phi_{DP}} \right)^{\frac{2}{3}} \sigma_{BC} \right] \quad (A.1.4)$$

Si on procède de même dans le cas où la phase C encapsule la phase B (structure C/B), on obtient

$$\left( \sum A_i \sigma_{ij} \right)_{C/B} = \frac{6\phi_{DP} V}{d_{C/B}} \left[ \sigma_{AC} + \left( \frac{\phi_B}{\phi_{DP}} \right)^{\frac{2}{3}} \sigma_{BC} \right] \quad (A.1.5)$$

Nous avons donc exprimé l'énergie interfaciale associée aux différentes structures B encapsule C (B/C) ou C encapsule B (C/B). Il apparaît difficile au premier abord de sortir directement quelque chose de ces deux équations. Considérons le critère suivant: «la phase B encapsule la phase C» si et seulement si

$$\left( \sum A_i \sigma_{ij} \right)_{B/C} < \left( \sum A_i \sigma_{ij} \right)_{C/B} \quad (A.1.6)$$

Si l'on reporte maintenant les expressions des énergies obtenues dans les équations (A.1.4) et (A.1.5), l'inéquation précédente devient:



$$\left[ \frac{\sigma_{AC} + \left( \frac{\phi_B}{\phi_{DP}} \right)^{\frac{2}{3}} \sigma_{BC}}{d_{C/B}} \right] - \left[ \frac{\sigma_{AB} + \left( \frac{\phi_C}{\phi_{DP}} \right)^{\frac{2}{3}} \sigma_{BC}}{d_{B/C}} \right] > 0 \quad (\text{A.1.7})$$

Regardons cette inéquation d'un peu plus près afin de voir si on ne peut pas déjà sortir quelques commentaires intéressants. Quels sont les facteurs qui pourraient favoriser l'apparition de la structure C/B alors que l'analyse du coefficient d'étalement – c'est-à-dire si on ne tient compte que des tensions interfaciales – prédirait la structure B/C?

- (i) Si on compare les valeurs des diamètres, la structure C/B est favorisée si  $d_{C/B} > d_{B/C}$ . C'est tout à fait logique puisque plus  $d_{C/B}$  est grand par rapport à  $d_{B/C}$  et plus la surface interfaciale totale de la structure C/B sera faible par rapport à celle de la structure B/C, d'où une énergie interfaciale plus faible.
- (ii) Au niveau des tensions interfaciales, la structure C/B est favorisée par rapport à la structure B/C si  $\sigma_{AC} < \sigma_{AB}$ . Ce résultat n'est pas vraiment surprenant non plus. Ce qui l'est plus c'est que la tension interfaciale entre les deux phases dispersées  $\sigma_{BC}$  n'intervient pas directement. En fait, son influence est pondérée par la composition du mélange.
- (iii) Le troisième facteur est lié à la composition de phase dispersée. La structure C/B est favorisée si la quantité de C est plus importante que celle de B. Et cette influence est d'autant plus importante que la fraction volumique totale de phase dispersée est faible.

Il faut faire une remarque importante en ce qui concerne les points (i) et (ii). Il est reconnu pour un système binaire que plus la valeur de tension interfaciale est élevée et plus la taille des particules est élevée. Il résulte de ce fait que les effets liés à la différence de tailles et à la différence des tensions interfaciales ont tendance à se compenser. Reste à savoir lequel varie le plus par rapport l'autre, mais c'est peut-être la

raison pour laquelle la taille des particules n'affecte pas les prédictions de l'inéquation A.1.7.

### A.1.2 Application au mélange ternaire HDPE/PS/PMMA

Nous allons maintenant appliquer notre modèle au système ternaire HDPE/PS/PMMA 80/10/10 tel que décrit dans le chapitre IV en prenant les valeurs de tensions interfaciales du tableau 4.2. L'inéquation (A.1.6) peut s'écrire sous la forme  $Z=f(d_{C/B}, d_{B/C})$  qui représente une surface dans un espace à trois dimensions. Tous les points de cette surface qui sont dans le demi-espace  $Z < 0$  correspondent à la structure «C encapsule B» (C/B) alors que les points qui sont dans le demi-espace  $Z > 0$  correspondent à la structure «B encapsule C» (B/C).

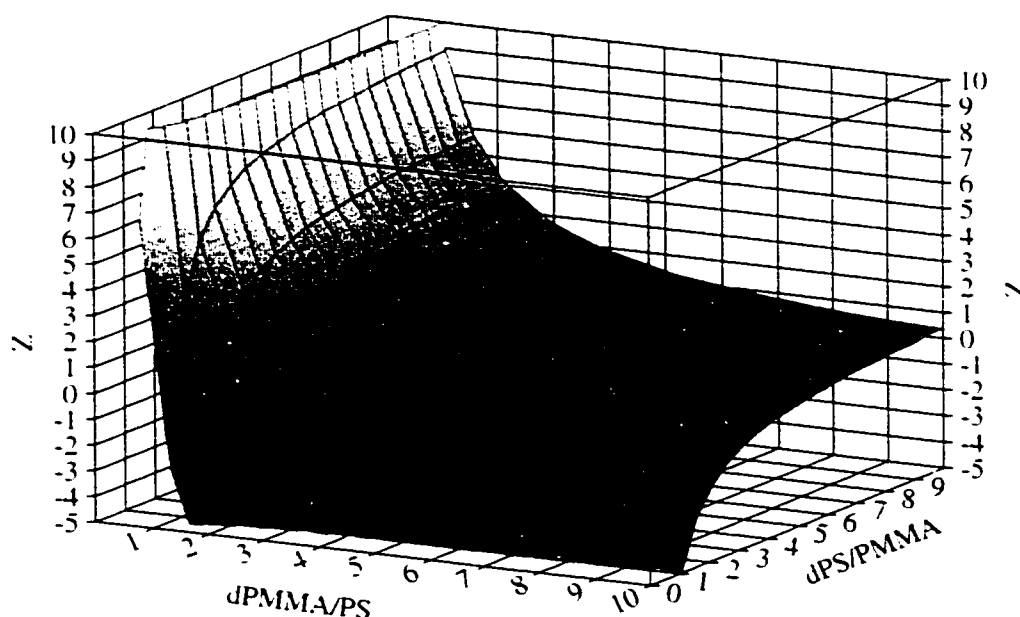


Figure A.1.2: Représentation graphique de l'équation  $Z=f(d_{PMMA/PS}, d_{PS/PMMA})$  en fonction de la taille des gouttes composites pour le mélange HDPE/PS/PMMA 80/10/10 (% volumique). Les valeurs de diamètres sont données en  $\mu m$ .

Il est malheureusement difficile de travailler avec un graphique en trois dimensions. Pour simplifier nos explications, nous allons aplatir la figure A.1.2 suivant l'axe Z, comme le montre la figure suivante.

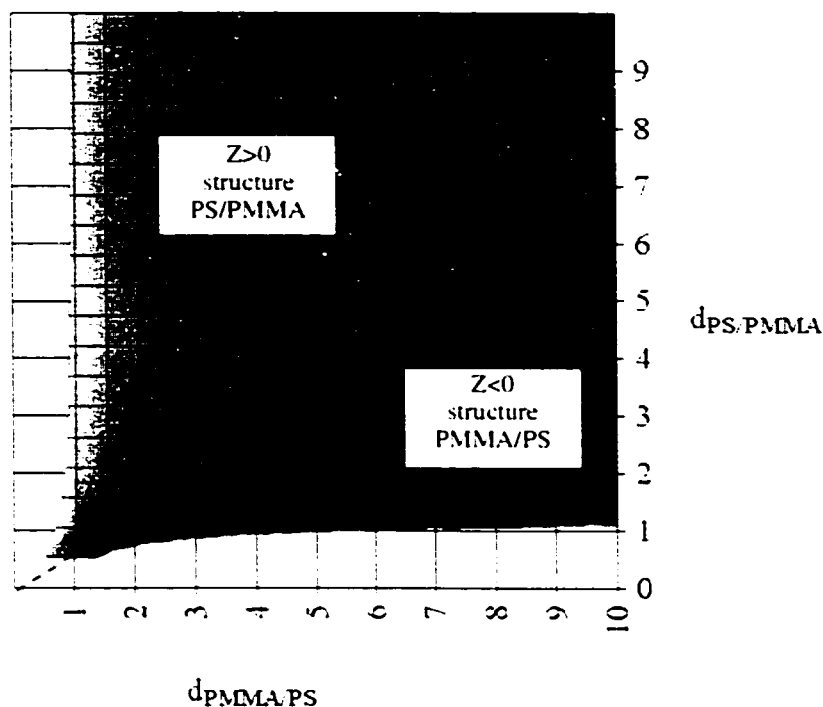


Figure A.1.3: Projection de la figure A.1.2 dans le plan ( $d_{PMMA/PS}$ ,  $d_{PS/PMMA}$ ) correspondant au mélange HDPE/PS/PMMA 80/10/10 (% volumique). Les valeurs de diamètres sont données en  $\mu m$ .

La ligne en pointillés représente l'intersection entre la surface correspondant à la fonction  $Z=f(d_{C/B}, d_{B/C})$  et le plan  $Z=0$ . Elle divise le graphique en deux régions distinctes : l'une correspond aux points  $Z>0$  (structure PS/PMMA) tandis que l'autre correspond aux points  $Z<0$  (structure PMMA/PS). D'après les résultats obtenus au chapitre IV pour un mélange HDPE/PS/PMMA 80/10/10 (% volumique), la taille des gouttes composites PS/PMMA est d'environ  $2\mu m$ . Si on trace virtuellement une ligne droite en partant de ce point, on coupe la ligne pointillée pour une valeur

$d_{\text{PMMA/PS}}=3\mu\text{m}$ . Cela signifie qu'il faudrait que le diamètre des gouttes composites PMMA/PS soit supérieure à  $3\mu\text{m}$  pour que l'énergie de surface correspondant à la structure PMMA/PS soit la plus faible. Évidemment, si on tient compte des différentes approximations, on pourrait imaginer que cette valeur est de 4 ou  $5\mu\text{m}$ . Mais peu importe la valeur exacte, ce qui est important ici est de constater que le résultat que l'on obtient est de l'ordre de grandeur de ce que l'on trouve dans le domaine des mélanges de polymères. Pour aller plus loin dans la discussion, on peut même se demander pourquoi il n'y a pas inversion de la structure. En effet, étant donnée la viscosité très élevée du PMMA et la tension interfaciale relativement élevée entre le HDPE et le PMMA, on pourrait avoir potentiellement des gouttes composites PMMA/PS de taille supérieure à  $3\mu\text{m}$ . Et pourtant ce n'est pas ce que l'on observe. Pourquoi? Difficile à dire mais la raison pourrait être liée à l'utilisation des tensions interfaciales statiques à la place des tensions interfaciales dynamiques (voir Chapitre V).

J'aimerais faire un dernier commentaire sur cette analyse. Nous venons de voir qu'il serait possible, au moins en théorie, d'inverser la structure de la goutte composite pour un mélange ternaire en jouant uniquement sur les tailles des particules. Pour cela j'ai utilisé une valeur de diamètre – dans le sens unique – , mais il ne faut pas oublier qu'en pratique la taille des particules n'est pas uniforme mais est représentée par une distribution de tailles. Cela signifie évidemment que l'on a à la fois dans le mélange des petites particules et des grosses particules. Est-ce que cela veut dire que la structure des gouttes composites sera différente selon la taille des particules? Ce serait surprenant et pour ce que je sais, cela n'a jamais été observé expérimentalement!

## ANNEXE II

### RUPTURE DE FIBRES COMPOSITES PAR INSTABILITÉS CAPILLAIRES

La rupture par instabilités capillaires d'une fibre de polymère entourée par un autre polymère est un mécanisme très important dans le domaine des mélanges de polymères, en particulier au niveau du développement de la morphologie à l'état fondu. Traité théoriquement par Rayleigh (1878), le mécanisme de rupture d'une fibre par instabilités capillaires a été repris plus d'un demi-siècle plus tard par Tomotika (1935) sur des fluides newtoniens. Elle a ainsi donné naissance à une technique assez élégante de mesure de la tension interfaciale entre deux polymères appelée la méthode du fil cassant. Cette méthode consiste à chauffer une fibre d'un polymère donné prise en sandwich entre deux films d'un autre polymère et à enregistrer en fonction du temps les perturbations générées à la surface de la fibre au cours de sa fragmentation. La tension interfaciale est calculée à partir de la mesure du rapport de viscosité extrapolé à cisaillement nul et des dimensions des distorsions en fonction du temps. Largement employée pour des mélanges binaires immiscibles, elle a été également utilisée pour mesurer la tension interfaciale en présence d'un agent interfacial et s'avère être un outil privilégié pour mesurer l'efficacité de la réduction de la tension interfaciale associée à la présence de cet agent interfacial.

Des travaux menés par Elemans *et al.* (1997) ont démontré que les processus simultanés de ruptures de fibres entourées par d'autres fibres – à une distance égale au diamètre des fibres – étaient légèrement différents du processus de rupture d'une seule fibre de diamètre comparable. Le début des distorsions de grandes amplitudes est retardé pour une certaine période de temps à cause de la présence des fibres voisines. Pour que la fibre subisse des déformations sinusoïdales, il faut non seulement que le liquide qui entoure la fibre se déforme mais il faut également que des distorsions périodiques soient initiées sur les fibres voisines. Cependant, dès que ce stade de déformation est complété, le taux de croissance des distorsions est le même pour toutes les fibres. Ces travaux sont très intéressants car ils montrent d'une certaine façon

comment pourrait se développer la morphologie à partir de fibres pour des systèmes concentrés. En particulier, l'apparition des déformations de grandes amplitudes pourrait prendre encore plus de temps à cause des phénomènes d'anisotropie – au niveau de la taille des fibres – que l'on retrouve dans les mélanges de polymères.

Dans la même optique de comprendre comment se développe la morphologie de type goutte composite, imaginons maintenant le cas d'une fibre composite, c'est-à-dire formée par deux polymères immiscibles. Est-ce que le processus de désintégration est le même que dans le cas d'une fibre homogène? L'expérience que nous allons montrer dans cette annexe montre le processus de désintégration d'une fibre composite à l'état fondu formée par étirage à partir d'un mélange PS/PMMA 70/30 (% volumique) et immergée dans une matrice de HDPE fondu.

### **A.2.1 Étude expérimentale**

Les fibres composites ont été obtenues par étirage d'une granule fondue d'un mélange PS/PMMA 70/30 (% massique). Le choix d'un déséquilibre dans la composition devrait nous assurer que la fibre est formée de particules de PMMA (sous forme de sphères ou de fibres) dans une matrice de PS. L'inconvénient de cette méthode de préparation des fibres est la présence de contraintes résiduelles à l'intérieur des fibres. Pour les éliminer, il suffit généralement de faire un recuit sur les fibres pendant quelques heures à une température supérieure à la transition vitreuse du polymère tout en évitant une déformation de la fibre, ce qui d'ailleurs n'est pas toujours évident. Dans le cas d'une fibre hétérogène, c'est-à-dire elle-même formée d'un mélange de polymères, la situation est beaucoup plus complexe : (i) Le premier problème est lié à la différence de température de transition vitreuse entre le PS ( $T_g \cong 105^\circ\text{C}$ ) et le PMMA ( $T_g \cong 120^\circ\text{C}$ ). On veut en effet éviter au maximum un changement de morphologie au niveau de la phase dispersée de PMMA. Dans le cas où le PMMA soit présent sous forme de fibres, il faut craindre leurs ruptures par instabilités capillaires comme on l'observe typiquement pour une fibre homogène entourée d'une matrice. (ii) Le second problème est lié à la différence des coefficients de dilatation thermique entre

les deux phases. Lorsqu'elles sont chauffées, cette différence a tendance à créer une déformation importante des fibres composites voire occasionnellement leurs ruptures. Dans notre étude, les fibres ont été recuit à une température de 120°C.

La fibre est placée entre deux films carrés de HDPE de 10 mm de côté et d'environ 0,5 mm d'épaisseur. Le sandwich ainsi formé est ensuite placé sous le microscope optique entre deux lamelles de verre dans une platine chauffante de type Mettler FP82HT qui est portée à une température de 200°C.

### A.2.2 Résultats et discussion

Le processus de désintégration de la fibre composite PS/PMMA peut être visualisé à la figure A.2.1. Il est malheureusement très difficile de savoir, d'après la figure A.2.1a, si le PMMA est présent sous forme de sphères ou de fibres à l'intérieur de la fibre de PS. Quoiqu'il en soit, des déformations sinusoïdales apparaissent à la surface de la fibre (figure A.2.1 parties a et b) à cause de la tension interfaciale - entre le PS et le HDPE - et se développent d'une façon assez similaire à ce que l'on observe traditionnellement sur des fibres homogènes. La suite du processus comporte par contre quelques particularités sur lesquelles un certain nombre de commentaires sont nécessaires. La figure A.2.1c représente déjà un stade avancé du processus de désintégration puisque l'on a dépassé le stade des déformations sinusoïdales et que deux parties des fibres commencent à s'étirer. Fait intéressant, on peut voir dans ces zones de striction des petites particules plus ou moins sphériques (diamètre de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}$ ) et qui sont vraisemblablement formées de PMMA. La figure A.2.1d est encore plus éloquente car le diamètre de la fibre est dans ces zones localement limité à la taille des particules de PMMA, et qui elles n'ont pas tendance à se déformer et agissent plutôt comme des sphères rigides. En fait ce n'est pas si absurde que cela car les viscosités des polymères à taux de cisaillement nul sont telles que le PMMA est 3,7 fois plus visqueux que le PS. C'est sensiblement le même phénomène qui a été observé par Ulbrecht *et al.* (1982) sur le mécanisme de rupture d'émulsions doubles (voir partie 2.6.2).

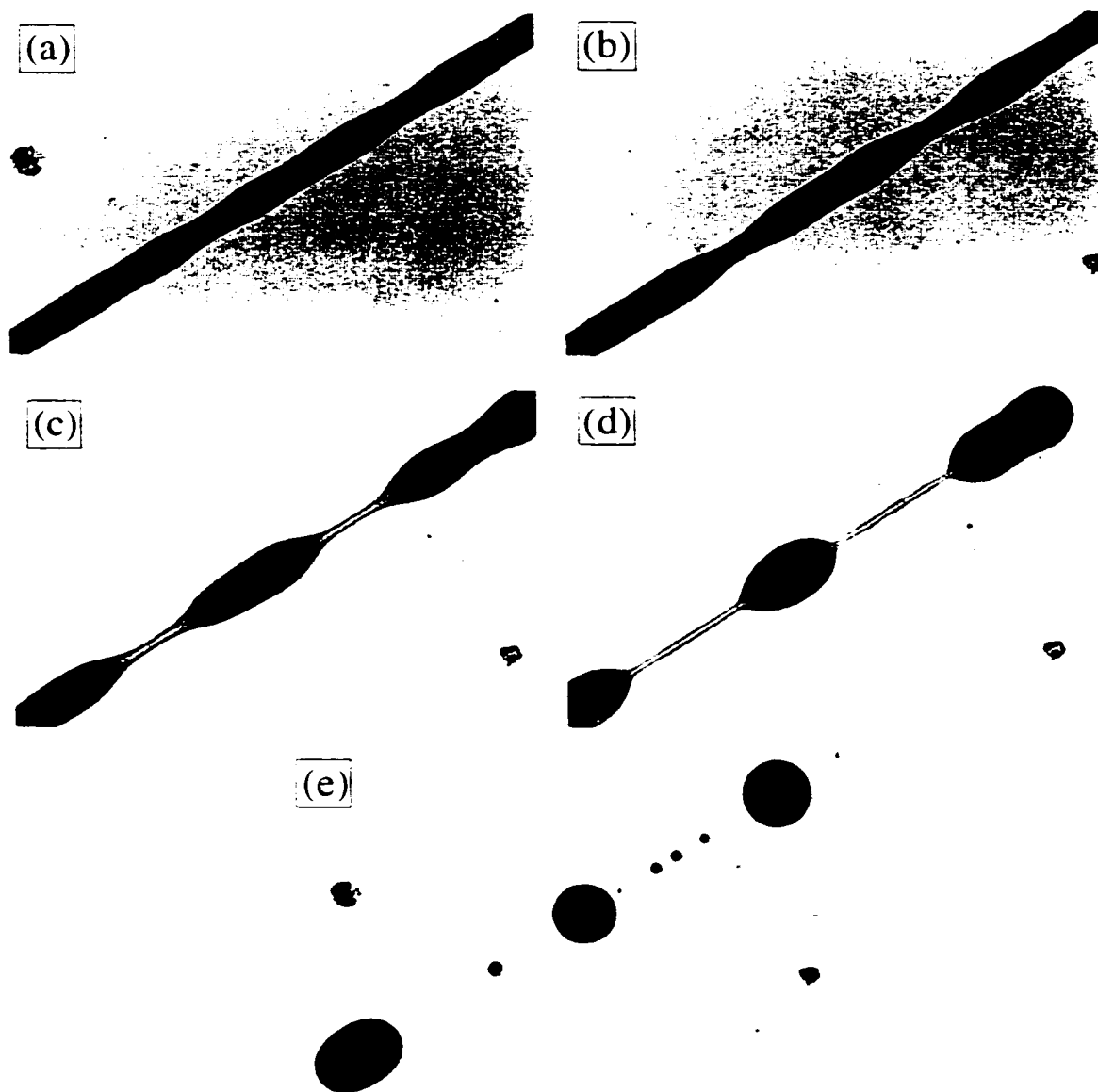


Figure A.2.1: Distorsions sinusoïdales à la surface d'une fibre composite PS/PMMA 70/30 (% volumique) immergée dans une matrice de HDPE. Les photos correspondent à différents temps de recuit à 200°C: (a) 300 s; (b) 540 s; (c) 720 s; (d) 840 s and (e) 900 s. La fibre composite a un diamètre initial d'environ 30  $\mu\text{m}$ .



La figure A.2.1e montre la morphologie qui est observée lorsque le processus de désintégration est terminé. De nombreuses gouttes satellites sont présentes. La figure A.2.2 montre assez clairement que les gouttes satellites observées dans notre expérience sont en fait des gouttes composites PS/PMMA. Plusieurs sous-inclusions de PMMA sont dispersées dans une particule plus grosse de PS.

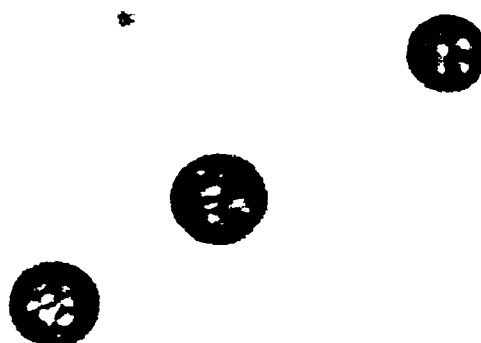


Figure A.2.2: Morphologie des gouttes satellites apparues au cours du processus de désintégration d'une fibre PS/PMMA 70/30 dans une matrice de HDPE. Le diamètre des gouttes est d'environ 10  $\mu\text{m}$ .

Est-ce que ces sous-inclusions de PMMA ont une influence sur la morphologie des gouttes satellites? (i) La théorie initiale sur la rupture d'une fibre par instabilités capillaires développée par Tomotika (1935) ne tient pas compte de l'apparition de gouttes satellites. Tjahjadi *et al.* (1992) ont fait une étude très poussée sur la formation de ces gouttes satellites au cours de la rupture d'un filament liquide immergé dans un second fluide immiscible pour des systèmes newtoniens. Ils ont montré que le nombre et la taille des gouttes satellites dépendent principalement du rapport de viscosité entre la fibre et la matrice. Plus le rapport de viscosité est faible et plus le nombre de gouttes satellites est important – de 3 gouttes satellites pour un rapport de viscosité  $p=2.8$ , ils ont observé jusqu'à 19 gouttes satellites pour un rapport de viscosité  $p=0.01$ .

Qualitativement, nous pouvons supposer que la présence de sous-inclusions très visqueuses de PMMA dans la fibre de PS a pour effet d'augmenter la viscosité de la fibre par rapport à la matrice, ce qui entraînerait une augmentation du rapport de viscosité fibre/matrice. Le nombre de gouttes satellites devrait donc diminuer par rapport au cas d'une fibre de PS homogène.

(ii) L'apparition de gouttes satellites est également associée par certains auteurs au caractère élastique des polymères. Les mélanges à morphologie de type goutte composite sont généralement caractérisés par une augmentation du caractère élastique dans la zone terminale, c'est-à-dire à des cisaillements très faibles, de l'ordre de grandeur de ceux que l'on retrouve dans la méthode du fil cassant (Fahrländer et Friedrich, 1999). En conséquence, cette augmentation de l'élasticité de la fibre pourrait engendrer l'apparition d'un plus grand nombre de gouttes satellites par rapport à une fibre de PS pur.

(iii) Nous pouvons également envisager que la présence de sous-inclusions de PMMA dont le comportement peut s'apparenter à des sphères rigides viennent perturber le mécanisme d'apparition des gouttes satellites et conduise à une augmentation du nombre de gouttes satellites.

Au niveau expérimental, il est difficile de conclure malgré une légère tendance à une augmentation du nombre de gouttes satellites par rapport à la désintégration d'une fibre de PS pur. Il faut cependant être très prudent car cela pourrait être lié à la présence de contraintes résiduelles dans les fibres composites.

J'aimerais terminer cette annexe avec la figure A.2.3 qui représente un agrandissement d'une «goutte mère», c'est-à-dire d'une goutte principale, par opposition aux gouttes satellites, plus petites. Les lignes que l'on distingue à l'intérieur de la goutte peuvent s'interpréter comme des lignes de champ d'écoulement qui sont rendues visibles à cause de l'hétérogénéité de la goutte. Pour minimiser son énergie de surface, la goutte est passée d'une forme elliptique à une forme sphérique. Cette image est vraiment très intéressante car les lignes de courant apparaissent sous forme de méridiens, laissant deviner l'existence de «pôles» dont l'axe qui les relie est parallèle à la position initiale de la fibre. Cet effet n'est pas visible dans le cas d'une goutte homogène.

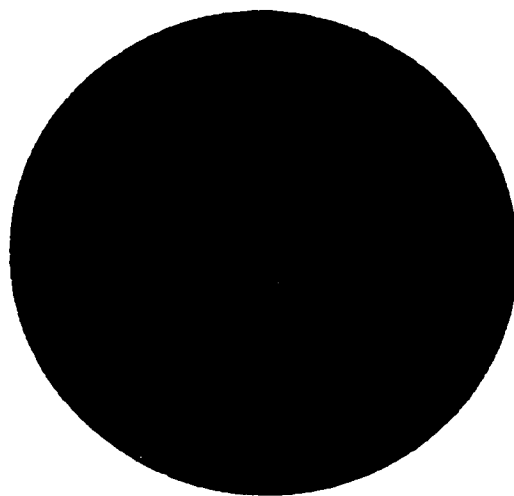


Figure A.2.3: Morphologie d'une goutte «mère» apparue au cours du processus de désintégration d'une fibre PS/PMMA 70/30 dans une matrice de HDPE. Le diamètre de la goutte est d'environ 60  $\mu\text{m}$ .

### **ANNEXE III**

## **ÉTUDE COMPLÉMENTAIRE SUR LA PRÉSENCE D'UNE ÉPAISSEUR DE PEAU CRITIQUE CONDUISANT AU COMPORTEMENT D'UNE PSEUDO- GOUTTE PURE**

L'article publié dans le cadre du chapitre IV a permis de mettre en évidence que la taille des gouttes composites dépendait essentiellement des propriétés interfaciales et viscoélastiques de la couche externe des particules de phase dispersée. Nous avons ainsi montré que la taille des gouttes composites pour un mélange HDPE/PS/PMMA 80/10/10 (% volumique) était identique à celle mesurée pour un mélange HDPE/PS 80/20, et ce malgré la viscosité très élevée du cœur de PMMA. Il suffit d'une épaisseur d'environ  $0.2\ \mu\text{m}$  de PS - par rapport à un diamètre de la goutte composite de  $2\ \mu\text{m}$  - pour que le comportement rhéologique de la goutte composite soit apparemment le même que celui d'une particule de PS pur. Stone et Leal (1990) ont observé un phénomène assez semblable sur la rhéologie d'émulsions doubles pour des fluides newtoniens. Ils ont montré que le comportement de la phase dispersée est gouverné par la viscosité de la peau lorsqu'elle excède la viscosité du cœur des particules composites. Le fait le plus marquant de leur étude est que ce résultat est toujours vrai même lorsque l'épaisseur de la peau est très faible - de l'ordre de 10% du rayon de la goutte. Est-ce que cette épaisseur est variable et si oui de quels paramètres dépend-elle? Quelle interprétation peut-on donner à ce résultat assez surprenant? Les réponses à ces questions ne sont pas évidentes mais nous allons essayer de donner dans cette annexe quelques explications possibles.

### **A.3.1 Maintien d'une couche complète après déformation**

Le premier argument dont j'aimerais discuter est le problème du maintien de la couche complète de PS autour du cœur de PMMA. D'après les observations microscopiques et l'estimation de l'épaisseur de la peau de PS, nous savons déjà qu'il y

a bien une couche complète de PS autour du cœur de PMMA pour le mélange HDPE/PS/H-PMMA 80/10/10. Mais qu'en est-il au cours de la déformation des particules pendant le mixage? En effet, si on déforme une goutte composite initialement sphérique, elle va prendre la forme d'une ellipse et il existe une région de cette particule déformée pour laquelle l'épaisseur de la peau va diminuer, et ce d'autant plus que le rapport grand axe/petit axe de l'ellipse est grand. Mais l'épaisseur de la peau ne peut pas diminuer indéfiniment. Si nous faisons l'hypothèse qu'il y a rupture de la goutte composite lorsque l'épaisseur de la peau de PS est inférieure à la taille d'une macromolécule, est-il possible de calculer la déformation correspondant à cette rupture de la goutte composite PS/PMMA? L'ordre de grandeur de cette déformation est-il compatible avec ce à quoi on pourrait s'attendre dans le mélangeur? La valeur seuil que nous allons utiliser correspond à la taille d'une pelote statistique de PS ( $2R_g \cong 30$  nm). Pour mener à bien ce calcul, nous allons envisager deux cas limites comme illustré à la figure A.3.1. Dans le premier cas, nous allons considérer qu'il y a une déformation affine entre la goutte composite PS/PMMA et le cœur de PMMA alors que dans le second nous allons considérer que le cœur de PMMA est une sphère rigide car la viscosité du PMMA est bien supérieure à celle des deux autres composantes (voir tableau 4.1).

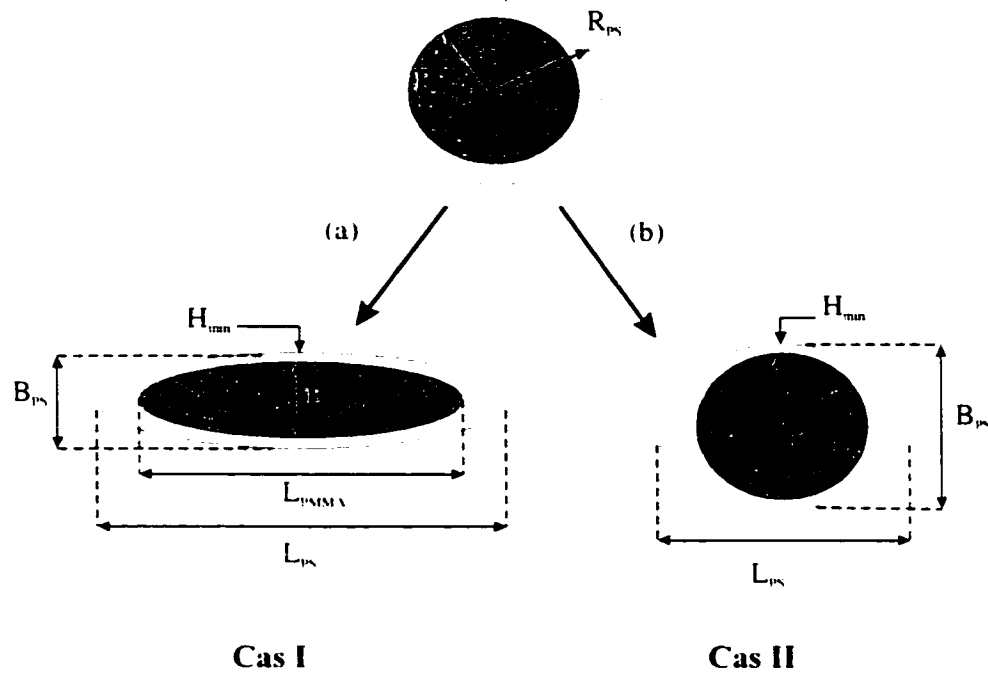


Figure A.3.1: Schéma montrant les différents cas que nous avons considérés en ce qui concerne la déformation d'une goutte composite (a) cas I: déformation affine entre la goutte composite PS/PMMA et le cœur de PMMA; (b) cas II: le cœur de PMMA est assimilé à une sphère rigide indéformable et seule la couche de PS se déforme.

Il nous faut maintenant établir la relation entre l'épaisseur critique  $H_{min}$  et le rapport de déformation  $L/B$ . Nous allons nous placer en deux dimensions par simplification. Considérons que la surface d'un disque de rayon  $R$  est égale à la surface d'une ellipse caractérisée par son grand axe  $L$  et son petit axe  $B$ .

$$S_{\text{disque}} = \pi R^2 \quad (\text{A.3.1})$$

$$\text{et} \quad S_{\text{ellipse}} = \frac{\pi LB}{4} \quad (\text{A.3.2})$$

d'où  $LB = 4R^2$  (A.3.3)

Posons  $LB = K_1$  (A.3.4)

et  $\frac{L}{B} = K_2$  (A.3.5)

$K_1$  et  $K_2$  sont des constantes. Les équations A.3.4. et A.3.5 forment un système d'équations à deux inconnues dont les solutions  $L$  et  $B$  sont:

$$L = K_1^{1/2} K_2^{1/2} \quad (\text{A.3.6})$$

et  $B = \left( \frac{K_1}{K_2} \right)^{1/2} \quad (\text{A.3.7})$

L'épaisseur minimale de PS est calculée en utilisant les relations suivantes

Déformation affine  $H_{\min}^I = \frac{B_{PS} - B_{PMMA}}{2} \quad (\text{A.3.8})$

Domaines rigides de PMMA  $H_{\min}^{II} = \frac{B_{PS} - 2R_{PMMA}}{2} \quad (\text{A.3.9})$

Calculons maintenant pour différents rapports  $L/B$ , c'est-à-dire pour différentes valeurs de la constante  $K_2$ , les caractéristiques de la goutte déformée pour les deux cas considérés. Nous allons prendre pour cela une goutte composite dont le diamètre externe est  $2 \mu\text{m}$  alors que le diamètre du cœur de PMMA est de  $1.6 \mu\text{m}$ . Ces valeurs correspondent aux caractéristiques du mélange HDPE/PS/PMMA 80/10/10 utilisé au chapitre IV.

Tableau A.3.1: Calcul des caractéristiques géométriques de la phase dispersée en fonction du rapport  $L/B$  pour le mélange HDPE/PS/PMMA 80/10/10 défini dans le chapitre IV. Les dimensions sont données en  $\mu\text{m}$ .

$L/B$	1	1,4	1,5	2	5	10	20	50	100
$L_{\text{PS}}$	2	2.37	2.45	2.83	4.47	6.32	8.94	14.1	20
$B_{\text{PS}}$	2	1.69	1.63	1.41	0.89	0.63	0.45	0.28	0.2
$L_{\text{PMMA}}$	1.6	1.89	1.96	2.26	3.6	5.06	7.15	11.3	16
$B_{\text{PMMA}}$	1.6	1.35	1.31	1.13	0.71	0.51	0.36	0.23	0.16
(I) $H_{\min}$	0.2	0.17	0.16	0.14	0.09	0.6	0.45	<b>0.025</b>	0.02
(II) $H_{\min}$	0.2	0.045	<b>0,015</b>	-	-	-	-	-	-

À partir de ce tableau, nous pouvons faire plusieurs commentaires. (i) Si on considère une déformation affine entre la goutte composite et le cœur de PMMA, il faut atteindre un rapport  $L/B$  égale à environ 50 pour qu'il y ait rupture du film de PS, c'est-à-dire que l'épaisseur de PS passe en dessous du seuil critique défini par deux fois le rayon de giration d'une pelote statistique de PS. (ii) Si on considère maintenant que le cœur de PMMA ne se déforme pas, il devrait y avoir rupture de la couche externe de PS pour des valeurs très faibles du rapport  $L/B$ , de l'ordre de 1.5. La vérité se situe probablement entre ces deux cas limites même si on aurait tendance à privilégier le second cas car la taille des particules est relativement faible et nous pouvons par conséquent imaginer qu'elles se déforment très peu dès qu'elles ont atteint leurs tailles finales.



Quoiqu'il en soit, si cet argument du maintien d'une couche complète de PS autour du cœur de PMMA est valable, l'épaisseur de la couche critique devrait diminuer lorsque la taille des particules diminue. Peut-on le vérifier expérimentalement? Pour répondre à cette dernière question, nous avons complété les résultats du chapitre IV (figure 4.13) en ajoutant les données correspondantes aux mélanges HDPE/PS/PMMA contenant 10 et 30 % de phase dispersée (PS+PMMA). La figure A.3.2 représente la taille des gouttes composites PS/PMMA pour un mélange HDPE/PS/PMMA en fonction de l'épaisseur de la peau de PS.

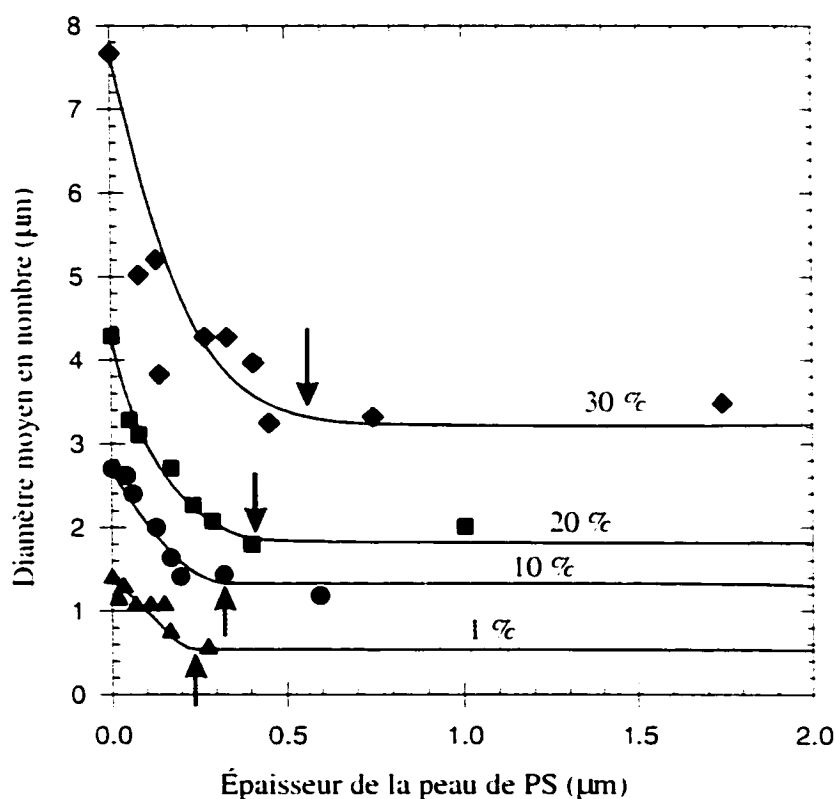


Figure A.3.2: Taille des gouttes composites en fonction de l'épaisseur de peau de PS pour le mélange HDPE/PS/PMMA. Chaque courbe correspond à un pourcentage de phase dispersée différent. Pour chaque courbe la flèche noire indique la position en abscisse de l'épaisseur critique.

Reportons maintenant sur un même graphique l'épaisseur critique obtenue pour chaque courbe (flèche noire) de la figure A.3.2 en fonction de la taille des gouttes composites. La figure A.3.3 montre que l'épaisseur critique de PS augmente à peu près linéairement lorsque le diamètre des gouttes composites augmente. Plus précisément, elle varie de 200 à 500 nm lorsque la taille des particules varie de 0,5 à 3,5  $\mu\text{m}$ . Ce résultat semble en accord avec ce que nous avons discuté précédemment. Il faut cependant nuancer ce résultat car il y a un facteur important que nous n'avons pas encore pris en compte. Ce sont les effets de ségrégation cœur/peau. En effet, dans le chapitre VI consacré en partie aux effets de ségrégation cœur/peau, nous avons vu dans le cas du mélange HDPE/PS/H-PMMA que la présence de sous-inclusions de PS dans le cœur de PMMA tend à diminuer la quantité de PS à l'interface HDPE/PMMA. L'épaisseur que nous avons calculée et qui est reportée sur la figure A.3.3 ne tient pas compte de ces effets de ségrégation. Malheureusement il est difficile de corriger ces valeurs en mesurant la quantité de sous-inclusions de PS dans le cœur de PMMA, et ce d'autant plus que le rapport de composition PMMA/PS est faible. On peut cependant imaginer pour des raisons purement géométriques que le pourcentage de sous-inclusions de PS dans le cœur de PMMA diminue lorsque la taille des particules et le rapport de composition PMMA/PS diminuent. En considérant que le point correspondant à la courbe à 1% de phase dispersée est fixe (particules très petites et proportion de PS très supérieure à celle du PMMA au point critique), ceci aura donc pour effet de diminuer la pente de la droite comme indiqué sur la figure A.3.3. Malheureusement on ne sait pas si c'est suffisant pour atteindre une droite horizontale. Finalement, il est difficile de conclure sur cet argument pour expliquer la présence d'une épaisseur de peau critique conduisant au comportement d'une pseudo-goutte pure. Néanmoins, cela reste une piste possible qu'il faudrait explorer plus en profondeur.

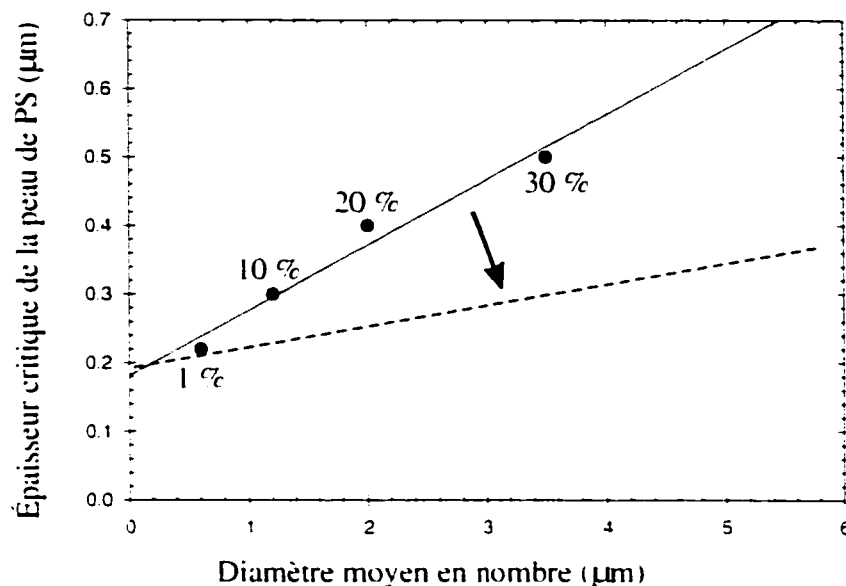


Figure A.3.3: Épaisseur critique de peau de PS en fonction de la taille des gouttes composites pour le mélange HDPE/PS/PMMA. La ligne continue représente la régression linéaire sur les quatre points. La ligne pointillée indique la tendance que devraient suivre les points si on tenait compte des effets de ségrégation.

### A.3.2 Glissement à l'interface cœur/peau

L'autre hypothèse que l'on peut émettre sur l'origine de la présence d'une épaisseur de peau critique est liée à l'existence d'un glissement à l'interface entre la peau et le cœur. En effet, depuis les années 70's, un certain nombre de chercheurs ont reporté dans leurs travaux une diminution anormale de la viscosité pour des mélanges de polymères immiscibles (Han et Yu, 1972; Shi, 1976; Utracki et Kamal, 1982). Dans certains cas, la viscosité du mélange est même plus faible que la valeur minimale des composantes du mélange. Pour expliquer ces observations, Lin (1979) a supposé qu'il puisse y avoir un glissement à l'interface entre la matrice et la phase dispersée. Brochard *et al.* (1990) ont fait une étude très fondamentale à ce sujet et ont suggéré que

les chaînes de polymères soient moins enchevêtrées à l'interface entre deux polymères immiscibles, formant ainsi une région de plus faible viscosité. Il est malheureusement difficile de tester cette hypothèse lors du développement de la morphologie dans un mélange. Néanmoins, il est possible de mesurer les effets d'un glissement en travaillant sur plusieurs couches de polymères formées par coextrusion. Grâce à cette méthode expérimentale, Zhao et Macosko (2000) ont montré pour des systèmes multi-couches PP/PS que l'ajout d'un copolymère bloc spécifique permettait de supprimer le glissement à l'interface, glissement qu'ils avaient observé initialement en l'absence d'agent interfaciale. Ce résultat est très important car il crédite l'hypothèse qu'un désenchevêtrement des chaînes à l'interface soit responsable du glissement à l'interface. Ce phénomène pourrait jouer un rôle majeur sur le développement de la morphologie des mélanges de polymères, en particulier dans le cas d'une morphologie de type goutte composite - car le nombre d'interface y est plus grand - mais de là à dire qu'il est le seul responsable de l'existence de cette épaisseur de peau critique, il est aujourd'hui impossible de le dire.

**ANNEXE IV**  
**EXPRESSION DE L'ÉPAISSEUR DE LA PEAU D'UNE STRUCTURE**  
**CŒUR/PEAU EN FONCTION DU RAYON EXTERNE DE LA GOUTTE**  
**COMPOSITE ET DE LA FRACTION VOLUMIQUE DE PEAU**

Le but de cette annexe est de démontrer l'équation utilisée aux chapitres IV et VI permettant de calculer l'épaisseur de la peau d'une goutte composite à partir de la mesure expérimentale de la taille de la goutte composite et de la connaissance des proportions relatives des phases formant la peau et le cœur.

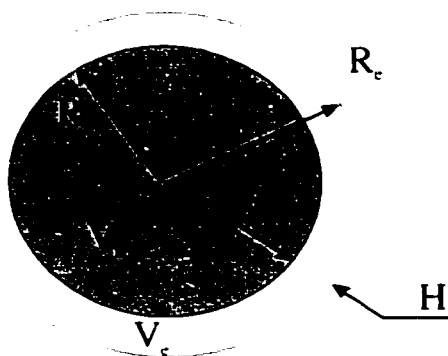


Figure A.4.1: Diagramme schématisant les conventions d'écriture utilisées pour caractériser la goutte composite.

Soit  $V_i$  le volume du cœur et  $V_e$  le volume de la peau. Le volume  $V_i$  de la sphère de rayon  $R_i$  et le volume  $(V_i + V_e)$  de la sphère de rayon  $R_e$  sont respectivement égaux à

$$V_i = \frac{4}{3} \pi R_i^3 \quad (\text{A.4.1})$$

et 
$$V_i + V_e = \frac{4}{3}\pi R_e^3 \quad (\text{A.4.2})$$

Divisons maintenant l'équation A.4.1 par l'équation A.4.2,

soit 
$$\frac{V_i}{V_i + V_e} = \left( \frac{R_i}{R_e} \right)^3 \quad (\text{A.4.3})$$

d'où 
$$R_i = \left( \frac{V_i}{V_i + V_e} \right)^{1/3} R_e \quad (\text{A.4.4})$$

D'autre part l'épaisseur H peut s'exprimer sous la forme

$$H = R_e - R_i \quad (\text{A.4.5})$$

En reportant  $R_i$  par son expression déterminée dans l'équation A.4.4, H peut alors s'écrire sous la forme

$$H = R_e \left[ 1 - \left( \frac{V_i}{V_i + V_e} \right)^{1/3} \right] \quad (\text{A.4.6})$$

Or la somme des fractions volumiques du cœur et de la peau est égale à 1 c'est-à-dire

$$\frac{V_i}{V_i + V_e} + \frac{V_e}{V_i + V_e} = 1 \quad (\text{A.4.7})$$

d'où 
$$H = R_e \left[ 1 - \sqrt[3]{1 - \left( \frac{V_e}{V_i + V_e} \right)} \right] \quad (\text{A.4.8})$$

Si l'épaisseur  $H$  est exprimée en fonction du diamètre externe des gouttes  $d_e$  et de la fraction volumique de la phase formant la peau  $\phi_e$  (par rapport au volume total de la goutte), l'équation A.4.8 s'écrit finalement

$$H = \frac{1}{2} d_e \left[ 1 - \sqrt[3]{1 - \phi_e} \right] \quad (\text{A.4.9})$$

## ANNEXE V

### OBSERVATION DE LA MORPHOLOGIE DES MÉLANGES TERNAIRES HDPE/PS/PMMA AU MICROSCOPE À FORCE ATOMIQUE

Plusieurs techniques d'observation ont été envisagées pour déterminer à partir de quelle proportion de PS dans la goutte composite il y a formation d'une couche complète de PS autour des sous-inclusions de PMMA. Pour des raisons techniques liées à la mauvaise adhésion entre le PS et la matrice de HDPE, il était impossible de préparer des lames minces du système ternaire HDPE/PS/PMMA en vue de leur observation au microscope électronique à transmission (MET). Lors de la coupe ultramicrotomique sous azote liquide – l'abaissement de la température en dessous de la température de transition vitreuse de la matrice de HDPE est nécessaire afin d'éviter sa déformation – la phase dispersée se détache de la matrice à cause du manque d'adhésion et toute observation au MET devient alors inutile, si ce n'est pour mesurer la taille des trous, ce qui dans notre cas n'a aucun intérêt (Li *et al.*, 2000). Nous avons alors pensé à une autre alternative: le microscope à force atomique (AFM). Mon intention dans cette annexe n'est pas de revenir en détail sur cette technique mais de montrer à travers quelques images que cette technique n'a pas pu être appliquée avec succès sur notre système.

#### A.5.1 Les différents modes de balayage du AFM

Il existe différents modes de fonctionnement du microscope à force atomique (Magonov et Whangbo, 1996).

(i) En mode topographique, le déplacement vertical du cantilever est enregistré en fonction de la position relative de la pointe par rapport à la surface. Un faisceau laser vient frapper le cantilever et les déplacements verticaux de la pointe sont amplifiés à travers un jeu de miroir et enregistrés par un photodétecteur. C'est le mode



conventionnel de fonctionnement du AFM. La variation verticale de position du cantilever reflète de la structure de surface de l'échantillon, c'est-à-dire de sa topologie. *A priori*, ce mode ne présente pas beaucoup d'intérêt pour nous car les échantillons sont microtomés afin d'obtenir une surface la plus plane possible.

(ii) En plus de cette déflexion verticale, il y a aussi une déflexion latérale due au fait que le cantilever se tord au cours de son déplacement. La prise en compte de cette information au niveau du photodétecteur permet en quelque sorte de détecter des différences de friction entre la pointe et la surface de l'échantillon, ce qui permet d'augmenter les contrastes aux bords. C'est le mode appelé force latérale (LFM). Utilisé en conjonction avec le mode topographique, le mode LFM permet de détecter des changements de matériaux. La différence chimique entre les phases de notre mélange sera-t-elle détectable?

(iii) Il existe encore un autre mode d'opération appelé modulation de force. Dans ce cas, on applique sur le cantilever une force sinusoïdale de faible fréquence - cela n'induit pas de vibration car la pointe est toujours en contact avec la surface de l'échantillon - ce qui impose une force oscillante sur la surface de l'échantillon. Ce mode de fonctionnement permet d'augmenter le contraste pour des surfaces dans lesquelles la dureté des phases varie.

### A.5.2 Résultats expérimentaux

Pour nous assurer de la validité de cette technique pour déterminer si le PS formait une couche complète autour du cœur de PMMA pour des faibles concentrations de PS, nous avons tout d'abord observé la morphologie à des concentrations de PS plus élevées, auquel cas la présence d'une couche complète a pu être vérifiée par d'autres techniques comme la dissolution sélective associée à une observation classique au microscope électronique à balayage.

La figure A.5.1 montre l'image obtenue par AFM en mode force latérale d'un échantillon issu du mélange HDPE/PS/PMMA 80/6.7/13.3 (% vol.) (voir chapitre IV) microtomé sous azote liquide. En fait, à cause de la mauvaise interface entre la matrice

de HDPE et le PS, la surface à cette interface n'est pas parfaitement plane et cela nous permet de distinguer assez clairement le contour des nodules de phase dispersée. N'oublions pas que les effets de bords sont accentués dans ce mode de fonctionnement. Il y a malgré tout des irrégularités dans la surface, en particulier à l'intérieur de la phase dispersée mais il apparaît déjà difficile de distinguer la peau de PS du cœur de PMMA.

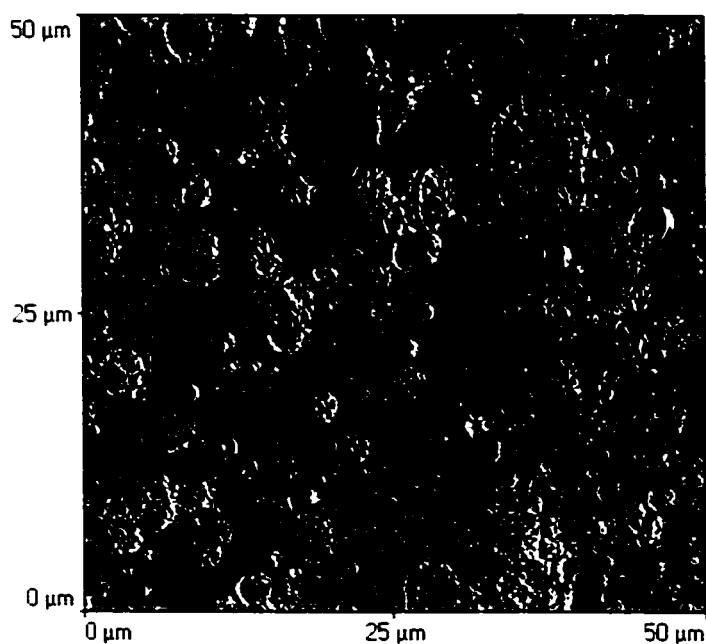


Figure A.5.1: Image LFM de la surface d'un mélange HDPE/PS/PMMA 80/6.7/13.3 (% vol.). Taille du balayage: 50 µm X 50 µm.

En changeant les systèmes piezzo-électriques qui contrôlent le système de balayage de la surface, il est possible d'améliorer la définition de l'image au détriment de la surface totale observée. Les images obtenues sur la même particule pour les modes AFM et LFM sont représentées dans les figures A.5.2 à A.5.5.

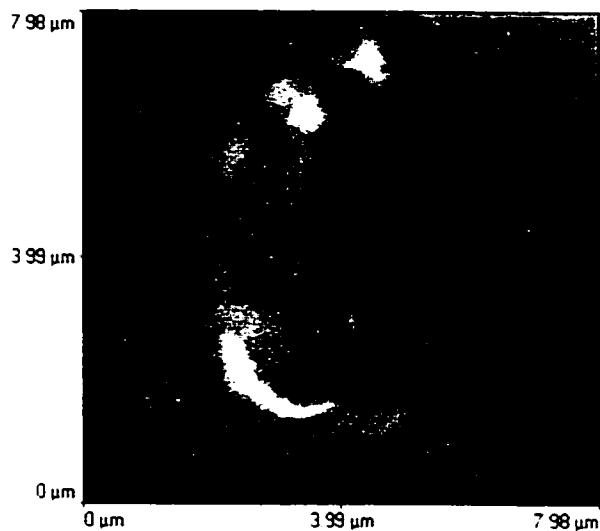


Figure A.5.2: Image AFM (mode topologie) de la surface d'un mélange HDPE/PS/PMMA 80/6.7/13.3 (% vol.) pour une particule de phase dispersée. Taille du balayage: 8 μm X 8 μm.

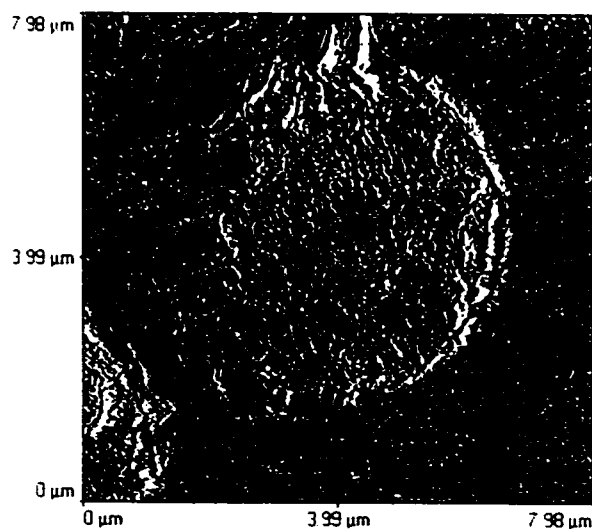


Figure A.5.3: Image LFM (mode force latérale) de la surface d'un mélange HDPE/PS/PMMA 80/6.7/13.3 (% vol.) pour une particule de phase dispersée. Taille du balayage: 8 μm X 8 μm.

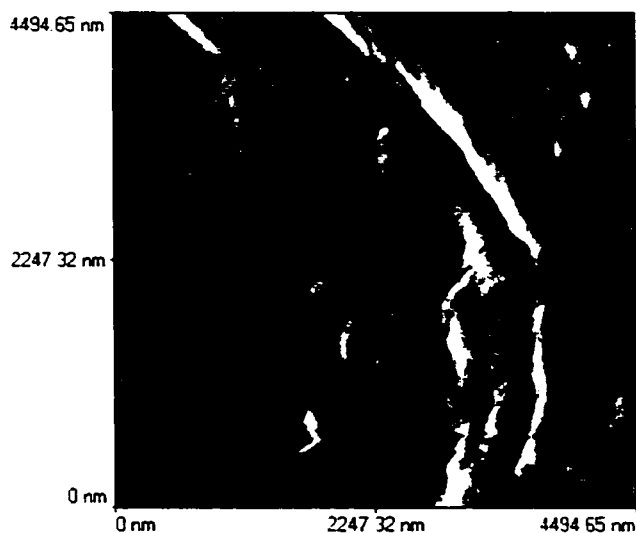


Figure A.5.4: Image AFM (mode topologie) de la surface d'un mélange HDPE/PS/PMMA 80/6.7/13.3 (% vol.) pour une fraction de particule de phase dispersée. Taille du balayage: 4.5  $\mu\text{m}$  X 4.5  $\mu\text{m}$ .

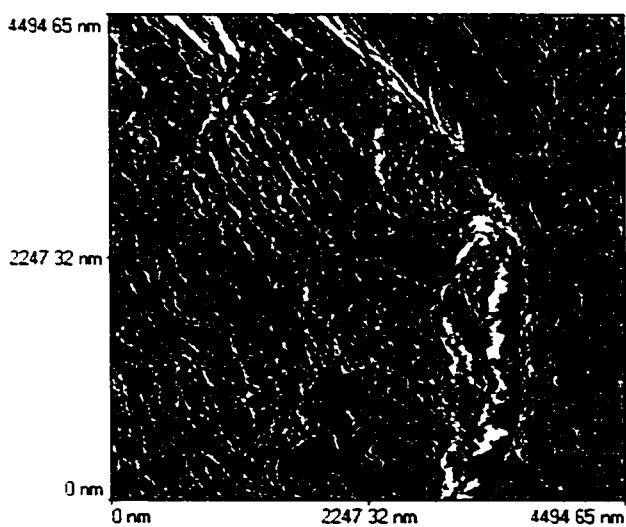


Figure A.5.5: Image LFM (mode force latérale) de la surface d'un mélange HDPE/PS/PMMA 80/6.7/13.3 (% vol.) pour une fraction de particule de phase dispersée. Taille du balayage: 4.5  $\mu\text{m}$  X 4.5  $\mu\text{m}$ .

Les résultats sont plutôt décevants car il est impossible à partir de ces images de distinguer les deux phases dispersées. Comment dans ces conditions déterminer s'il y a effectivement une couche de PS complète autour du cœur de PMMA?

Nous n'avons malheureusement pas pu travailler en mode oscillatoire mais il est peu probable que cette technique donne de bons résultats dans notre cas car les rigidités du PS et du PMMA sont assez semblables, d'où la difficulté à les distinguer. Néanmoins, elle pourrait potentiellement s'appliquer dans d'autres cas où les rigidités du cœur et de la peau sont très différentes. Le système ternaire PP/EPDM/HDPE à morphologie goutte composite serait un bon candidat. Dans ce cas, les particules de la phase dispersée sont formées d'un cœur de HDPE entouré d'EPDM (avec une matrice de PP), deux phases qui possèdent des rigidités très différentes.

## ANNEXE VI

### EVALUATION DU TAUX DE CISAILLEMENT MOYEN DANS LE MÉLANGEUR INTERNE HAAKE

L'objectif de cette annexe est de montrer comment a été déterminé le taux de cisaillement moyen dans le mélangeur interne Haake, valeur moyenne utilisée dans le chapitre V pour comparer les propriétés viscoélastiques des différents homopolymères. Pour cela, nous avons utilisé la méthode décrite par Marquez *et al.* (1996) en utilisant le HDPE 4352N comme matériau de référence.

#### A.6.1 Théorie

Cette analyse est basée sur l'hypothèse que la tête du mélangeur peut être représentée par deux viscosimètres cylindriques coaxiaux et adjacents. Les rotors sont assimilés à des cylindres uniformes comme le montre la figure A.6.1.

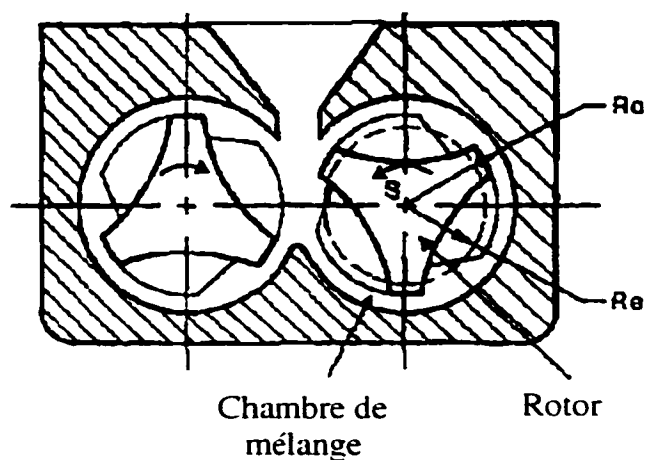


Figure A.6.1: Représentation schématique de la chambre du mélangeur (Marquez *et al.*, 1996).

Ainsi, si on considère que l'on se place dans le domaine d'une loi de puissance entre la contrainte et la viscosité, on peut écrire que:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad \text{A.6.1}$$

$$\text{et} \quad \eta = m \dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{A.6.2}$$

équations dans lesquelles  $\tau$  est la contrainte de cisaillement,  $\dot{\gamma}$  est le taux de cisaillement,  $\eta$  est la viscosité, et  $m$  et  $n$  respectivement les indices de consistance et d'écoulement du polymère.

Le couple total peut s'exprimer par la relation

$$M_T = C(n) m S_1^n \quad \text{A.6.3}$$

$$\text{avec} \quad C(n) = 2\pi L R_0^2 \left[ \frac{2}{n(\alpha^{-2/n} - 1)} \right]^n (1 + b^{n+1}) \quad \text{A.6.4}$$

où  $S_1$  représente la vitesse de rotation (tour/min) imposée sur le mélangeur,  $b$  est la vitesse relative des deux rotors ( $S_2/S_1$ ),  $R_0$  le rayon extérieur des rotors et  $L$  la longueur de la chambre de mélange. Le coefficient  $\alpha$  est égal au rapport entre le rayon intérieur équivalent  $R_e$  et le rayon externe  $R_0$  (voir figure A.6.1).

Le taux de cisaillement moyen dans le mélangeur peut alors être évalué à partir de la relation:

$$\dot{\gamma}_{r\theta} = \frac{2S_1 \alpha^{1/n}}{n(1 - \alpha^{2/n})} \quad \text{A.6.5}$$

Finalement, la viscosité moyenne du polymère fondu peut être obtenue par la relation

$$\eta = m \left[ \frac{2S_1 \alpha^{1/n}}{n(1 - \alpha^{2/n})} \right]^{n-1} \quad \text{A.6.6}$$

Il faut noter que dans cette relation la valeur de  $m$  provient de l'équation A.6.4 dans laquelle on a choisi une valeur de  $\alpha$ . En fait,  $\alpha$  est un paramètre ajustable qui dépend de chaque polymère et qu'il faut déterminer en essayant de faire correspondre au mieux les données issues de la mesure du couple sur le mélangeur et les données mesurées avec un rhéomètre conventionnel.

### A.6.2 Résultats

Déterminons tout d'abord les valeurs  $[C(n).m]$  et  $n$  à partir de la mesure du couple pour différentes vitesses de rotation des rotors, et ce en utilisant comme polymère le HDPE 4352N. Les résultats sont regroupés dans le tableau A.6.1.

Tableau A.6.1: Valeurs de couple mesuré sur le mélangeur Haake avec le HDPE 4352N pour différentes vitesses de rotation.

Vitesse de rotation (tour/min)	10	25	50	75	100	150
Couple (N.m)	1.1	2.1	3.6	4.5	5.4	6.5

En traçant l'évolution du couple en fonction de la vitesse angulaire en échelle log-log, on obtient facilement les valeurs de  $n$  et de  $C(n).m$  qui sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite passant par tous les points. La régression linéaire donne alors  $n=0.6699$  et  $C(n).m=1.1039$ .

Nous allons maintenant faire varier la valeur du paramètre  $\alpha$  ( $0 < \alpha < 1$ ) pour essayer d'obtenir la meilleure correspondance entre les données mesurées à l'aide d'un



viscosimètre et celles obtenues à partir du mélangeur. Les meilleurs résultats ont été obtenus dans notre cas pour une valeur de  $\alpha$  égale à 0.81. La figure A.6.2 montre l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour les différents appareils.

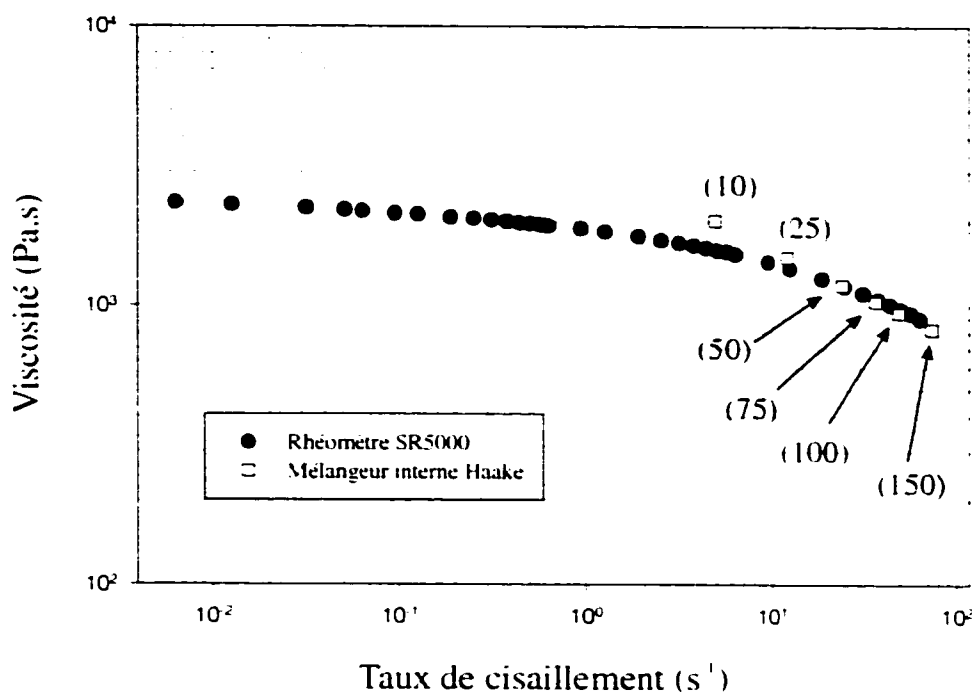


Figure A.6.2: Correspondance entre les viscosités mesurées en rhéométrie et les viscosités déterminées à l'aide du mélangeur interne Haake pour le HDPE 4352N et une valeur de  $\alpha$  égale à 0.81. Les nombres entre parenthèses indiquent les différentes vitesses de rotation du mélangeur (tour/min).

Pour conclure et revenir sur le but de cette annexe, le taux de cisaillement moyen dans le mélangeur interne pour une vitesse de rotation des rotors de 50 tour/min est estimé à environ  $25 s^{-1}$ .